

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Michel ROBERT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE LA DésAGRÉGATION DU GRANITE
ET DE L'ÉVOLUTION DES MICAS

Soutenue le 21 mai 1970 devant la commission d'examen :

MM. J. WYART

Président

L. GLANGEAUD
S. HÉNIN
G. PÉDRO

} *Examineurs*

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

149, rue de Grenelle, Paris-7^e

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Michel ROBERT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE LA DÉSAGRÉGATION DU GRANITE
ET DE L'ÉVOLUTION DES MICAS

Soutenue le 21 mai 1970 devant la commission d'examen :

MM. J. WYART

Président

L. GLANGEAUD
S. HÉNIN
G. PÉDRO

} *Examineurs*

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

149, rue de Grenelle, Paris-7^e

Cette thèse a fait l'objet de trois articles indépendants publiés dans les *Annales agronomiques*.

1^{er} article : Étude expérimentale de la désagrégation du granite.

2^e article : Étude expérimentale de l'évolution des micas (biotites).

I. — Les aspects du processus de vermiculitisation.

3^e article : Étude expérimentale de l'évolution des micas (biotites).

II. — Les autres possibilités d'évolution des micas et leur place par rapport à la vermiculitisation.

Ces trois articles ont été rassemblés en un seul ouvrage, mais la pagination ne sera pas respectée.



Vu et approuvé

Paris, le 1^{er} Juin

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer
Paris, le 1^{er} Juin 1970
Le Recteur de l'Académie
de Paris



A large, stylized handwritten signature in dark ink, appearing to read "L. Gauthier", written over a horizontal line.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉSAGRÉGATION DU GRANITE.

LA DÉSAGRÉGATION DES ROCHES - DÉFINITION, REVUE SUR LES IDÉES ET ÉTUDES EXPÉRIMENTALES PRÉLIMINAIRES.

- I. — Action des facteurs physiques sur les roches.
- II. — Les diverses formes d'action chimique.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉSAGRÉGATION DU GRANITE PAR EXTRACTION SÉLECTIVE DU POTASSIUM.

- I. — Action des réactifs précipitants.
- II. — Action des sels solubles.
- III. — Considérations sur le parallélisme entre l'évolution chimique engendrée et l'effet de désagrégation.
- IV. — Rôle de la nature pétrographique de la roche.
- V. — Rôle de la structure des édifices silicatés.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE.

ANNEXES.

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉVOLUTION DES MICAS (biotites).

I. — LES ASPECTS DU PROCESSUS DE VERMICULITISATION.

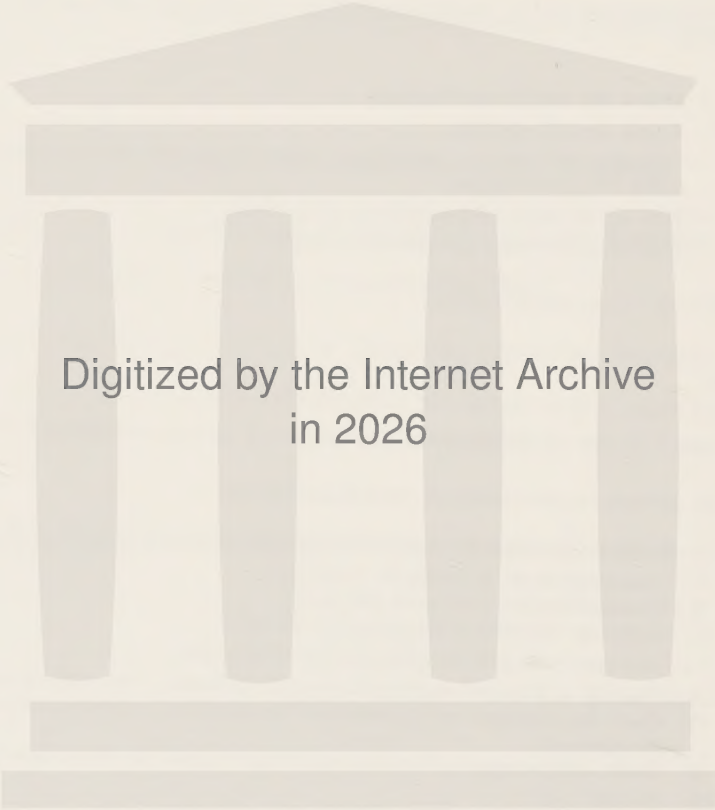
- I. — Étude du processus de vermiculitisation des micas par extraction du potassium.
 - A : *Comportement de la biotite de Varennes.*
 - B : *Vermiculitisation d'un mica phlogopite.*
 - C : *Extension sommaire à d'autres types de micas.*
- II. — Oxydation sélective des micas et vermiculitisation.
 - A : *Étude de l'oxydation des biotites par voie thermique, leur aptitude à l'ouverture.*
 - B : *Étude des relations entre l'ouverture des micas et l'oxydation obtenue par voie chimique.*
 - C : *Étude expérimentale de l'ouverture de biotites oxydées du milieu naturel.*

II. — LES AUTRES POSSIBILITÉS D'ÉVOLUTION DES MICAS ET LEUR PLACE PAR RAPPORT A LA VERMICULITISATION.

- A : *Action de l'eau.*
- B : *Vermiculitisation et réaction d'acidolyse.*
- C : *Évolution des micas en milieu alcalin.*
- D : *Conséquences générales. Schéma de l'évolution des biotites en fonction des conditions du milieu.*

CONCLUSION.

ANNEXE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉSAGRÉGATION DU GRANITE (1)

M. ROBERT

*Laboratoire des Sols, Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, 78 - Versailles
Institut national de la Recherche agronomique*

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur les premiers stades de l'évolution des roches granitiques qui se traduisent souvent par un simple désengrènement des minéraux constitutants.

Il semble qu'à ce sujet, l'on ait surestimé l'intervention directe des facteurs physiques et que certaines actions chimiques limitées puissent avoir des effets désagrégeants beaucoup plus considérables.

Il en est ainsi lors de l'extraction du potassium des micas trioctaédriques : cette évolution « vermiculitisante », qui s'accompagne d'un gonflement des minéraux au sein de la roche, provoque une désagrégation intense et rapide des granites.

INTRODUCTION

Les vingt dernières années ont vu se multiplier à travers le monde les études de pédologie expérimentale. Il semble en effet de plus en plus, que si les observations dans le milieu naturel apportent de nombreux éléments permettant de poser les problèmes, seule la méthode expérimentale paraît susceptible de fournir des références contrôlées qui conduisent progressivement à les résoudre.

C'est ainsi que *dans une première étape*, et en utilisant un modèle reproduisant le cycle de l'eau dans la nature, PEDRO (1966) a pu proposer, puis améliorer progressivement un système général qui permet de rassembler les principaux types chimiques de l'altération des roches à l'échelle du globe ; selon ce schéma, allitisation, monosiallisation et bisiallisation conduisent à partir des minéraux primaires des

(1) Extrait d'une thèse de Doctorat d'État soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 21 mai 1970.

roches et suivant les conditions du milieu, aux principaux constituants secondaires rencontrés dans les formations superficielles et en particulier dans les sols.

Dans tous ces processus d'altération chimique, l'action de l'eau par hydrolyse constitue le facteur essentiel qui provoque une dépolymérisation plus ou moins intense des réseaux silicatés, et donc des remaniements importants des minéraux ou de la roche de départ. Mais, dans le cadre de ce schéma viennent se situer des mécanismes plus fins qui expliquent les nombreux aspects que présentent les phénomènes d'altération dans le milieu naturel. C'est pourquoi *dans une deuxième étape*, nous avons entrepris l'étude de processus *plus spécifiques* se déroulant au sein de solutions peu ou pas renouvelées et éventuellement à l'intérieur des matériaux eux-mêmes (microfissures...).

L'étude de tels processus nous apparaissait susceptible en effet, d'établir, d'une part, au niveau de la roche, le passage entre la désagrégation purement physique des roches et leur altération chimique, et d'autre part, au niveau des minéraux silicatés, de suivre leur transformation progressive sans destruction du réseau primitif. Ce travail comporte donc deux parties qui d'ailleurs se complètent.

— Une première partie qui fait l'objet de cet article concerne les modèles expérimentaux mettant en œuvre des *roches* (granites, et à titre de comparaison quelques autres roches).

— Une deuxième partie ⁽¹⁾ au contraire où nous tenterons de préciser les mécanismes de transformation des *micas* qui apparaît comme le facteur essentiel de l'évolution des roches.

Ainsi, partant d'une caractérisation globale de l'évolution, nous serons amenés à en suivre les processus jusqu'à des niveaux de plus en plus élémentaires, c'est-à-dire finalement jusqu'à celui de la maille des phyllosilicates.

LA DÉSAGRÉGATION DES ROCHES. DÉFINITION. REVUE SUR LES IDÉES ET ÉTUDES EXPÉRIMENTALES PRÉLIMINAIRES

L'observation du milieu naturel montre que les premiers stades de l'évolution des roches éruptives lorsqu'elles affleurent à la surface du globe, se traduisent toujours par un ameublissement plus ou moins net du matériel rocheux. C'est ce « passage d'un état massif à un état clastique » selon l'expression de POLYNOV (1937), qui caractérise l'altération superficielle et qu'on appelle encore le *weathering*.

Mais, il apparaît que si cette évolution est générale, elle peut néanmoins prendre des formes très diverses suivant les conditions du milieu et les facteurs d'évolution mis en jeu : nature de la roche, caractéristiques climatiques...

Ainsi, dans certaines conditions, on est en présence d'une décomposition chimique plus ou moins rapide des minéraux de la roche avec apparition concomitante de nouveaux édifices (constituants secondaires) qui sont toujours de très petite

(1) Cette deuxième partie fera l'objet de 2 autres articles.

dimension ($< 2 \mu$), alors que dans d'autres conditions, on assiste à un simple désengrènement des minéraux primaires constituant la roche, et on parle alors de désagré-gation.

Pour expliquer ces deux grandes voies de l'évolution, on a d'une manière clas-sique fait appel à des facteurs de nature très différente faisant intervenir ou bien des actions strictement chimiques, ou bien des actions exclusivement mécaniques. Mais en réalité, dans la grande majorité des cas observés, il apparaît très difficile de relier un effet constaté, à une action précise.

Nous ne citerons à ce sujet que deux exemples relatifs à l'évolution des roches granitiques.

— Le premier concerne la formation des arènes granitiques dans les régions tem-pérées : on constate en général la présence d'une épaisse couche de matériel désagré-gé pouvant aller d'un mètre à plusieurs dizaines de mètres où l'on retrouve tous les minéraux de la roche-mère avec une dimension avoisinant celle des sables (COL-LIER, 1961 ; DEJOU, 1967 ; DEJOU, PEDRO, 1967 ; SEDDOH, 1969). Malgré les nom-breuses hypothèses ou les nombreux travaux réalisés depuis ESKOLA (1930) jusqu'à l'heure actuelle, il n'est pas possible d'expliquer avec certitude une telle évolution par le jeu d'un facteur bien défini.

— Le deuxième exemple concerne une observation contrôlée de longue durée réalisée en case lysimétrique à Versailles.

En 1930, DEMOLON et BASTISSE ont installé ainsi 800 kg de granite à deux micas préalablement broyés en fragments de 2 à 4 mm. Au bout d'une période de 30 ans, sous le climat de Versailles ($P_m \simeq 588$ mm; $T_m \neq 10,3^\circ\text{C}$) on obtient un matériel qui a la granulométrie suivante (PEDRO, 1960) :

TABLEAU I

Granulométrie de la case granite (Versailles, 1960)

2 à 4 mm	2 à 0,2 mm	200 à 20 μ	20 à 2 μ	$< 2 \mu$
8,7	31	62	4,60	2,40

L'effet physique apparaît considérable ; par contre, l'effet chimique mesuré par la libération d'éléments (500 g pour 800 kg de granite, soit 0,6 p. 1 000) est rela-tivement faible.

Ainsi, dans des conditions où n'agit normalement aucun facteur physique (tel que le gel ou la chaleur), mais simplement des facteurs climatiques qui, en général, produisent une évolution typiquement chimique, on obtient un effet de désagré-gation considérable.

Ces deux exemples nous montrent qu'à l'aide des seuls concepts que nous avons invoqués, il apparaît difficile d'expliquer les données complexes du milieu naturel. Il nous a donc paru important de pousser l'analyse un peu plus avant, et tout d'abord de passer en revue l'influence de quelques facteurs classiquement cités comme étant responsables de la désagré-gation des roches.

I. — ACTION DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LES ROCHES

Pour qu'une roche se désagrège, il apparaît nécessaire de mettre en œuvre une certaine contrainte. Cette contrainte peut s'exercer à l'*extérieur de la roche*, au niveau du massif, par exemple : on observera alors une microfissuration de la roche (DURFAUT, 1957) lors du relâchement de cette contrainte, qui peut se produire au cours de l'affleurement du massif en surface, ou même au cours du retrait d'un glacier qui recouvrait la roche.

Mais en général, pour expliquer les phénomènes de désagrégation, on est amené à faire intervenir des *contraintes intérieures* à la roche dont les causes peuvent être très diverses.

Parmi les plus classiquement invoquées, un certain nombre se révèlent pourtant inefficaces sur des roches éruptives à faible porosité (0,2 p. 100 pour le granite de Varennes).

— C'est le cas de l'action du gel qui nécessite une alimentation continue des cristaux de glace en formation.

— C'est le cas également des alternances de chauffage et de refroidissement (thermoclastie) lorsqu'elles se font à sec, comme le montrent les expériences de BLACKWELDER (1933) et de GRIGGS (1936) ; et même en présence d'eau, les résultats obtenus ne dépassent pas 0,5 p. 100 de roche désagrégée.

Si on remplace l'eau pure par des solutions de certains sels de calcium, magnésium, sodium (sulfate, chlorure, nitrate...), on peut espérer obtenir un certain effet par suite des pressions élevées (200 à 1 100 kg/cm²) susceptibles de se développer lors de la cristallisation des sels (BIROT, 1947).

En fait, dans les conditions des expériences, la désagrégation certes plus notable que celle obtenue avec l'eau pure n'a pas dépassé 1 p. 100 pour un granite sain.

Par contre, si on passe des granites à des roches à porosité nettement plus importante (≈ 20 p. 100) comme la lave de Volvic, on constate déjà une intensification des effets obtenus (tabl. 2).

TABLEAU 2

Désagrégation obtenue sur 2 types de roches de porosité différente

(PEDRO, 1957)

Type de roche	Nature du traitement	Pourcentage de désagrégation (3 répétitions)	Valeurs extrêmes obtenues
Granite (porosité < 0,2 %)	eau pure	0,13	
	NaCl N	0,52	0,12-0,25
	MgCl ₂ N	0,18	0,31-0,40
	NaCl + MgCl ₂	0,36	0,49-0,54
Lave de Volvic (porosité ≈ 20 %)	Eau	0,11	
	NaCl N	1,00	0,84-1,13
	MgCl ₂ N	0,28	0,24-0,32
	NaCl + MgCl ₂	2,00	1,63-2,42

Dans certains cas enfin, où les traitements ont porté sur des gabbros ou des granites contenant un certain pourcentage de minéraux secondaires et donc sur des roches probablement plus altérées et à porosité élevée, les effets obtenus ont été plus intenses et ont pu même conduire à une dislocation complète de la roche (CAILLÈRE, BIROT et HÉNIN, 1954).

Donc à la suite de ces résultats, l'effet de cristallisation des sels ou « *salz sprengung* » apparaît en réalité comme très complexe.

Il est probable, d'une part, que pour exercer leur action mécanique, les sels doivent pouvoir se concentrer et cristalliser à l'intérieur même de la masse rocheuse ; or, ceci n'est pas possible dans le cas d'un granite sain à très faible porosité, mais le devient pour une roche à plus forte porosité initiale ou bien acquise lors d'une altération préalable ou prolongée de la roche.

D'autre part, dans certains cas où la désagrégation obtenue est très importante, on peut se demander si les sels employés à des concentrations assez élevées, n'ont pas une action chimique dont la part dans la désagrégation provoquée, reste à évaluer (cf. ci-après).

Action de réactifs spéciaux (artificiels). Plus récemment un autre effet a été mis en évidence expérimentalement (HÉNIN et PEDRO, 1957 ; PEDRO, 1959) : l'eau oxygénée employée dans des conditions qui peuvent être très variées (concentration 10 volumes à 110 volumes, températures 20° à 60°C) sur des fragments de granite (≈ 20 g) provoque une désagrégation très intense. Mais ce n'est que par une série d'expériences successives que le mode d'action de ce réactif a pu être précisé.

Ainsi, des expériences réalisées sur granite et sur lave de Volvic (tabl. 3) montrent que la désagrégation obtenue n'est pas en relation avec la porosité de la roche.

TABLEAU 3

Désagrégation obtenue par des traitements H_2O_2

Type de roche	Poids initial (g)	Poids des particules libérées par H_2O_2 (g)	Pourcentage de la désagrégation
Granite (porosité < 0,2 %)	23,12	23,12	100
Lave de Volvic (porosité ≈ 20 %)	33,76	0,012	0,03

Par contre, elle est en relation avec la présence de minéraux à la fois phylliteux et riches en fer ferreux comme les biotites.

La première hypothèse émise a donc fait intervenir une action oxydante de H_2O_2 venant modifier l'équilibre des charges à l'intérieur des micas riches en Fe^{2+} et provoquer l'expulsion du potassium interfoliaire.

Nous avons repris quelques expériences sur un granite à biotite provenant de la région de Varennes (Annexe I), afin de préciser ce dernier point. Les résultats présentés dans le tableau 4 montrent que si l'effet physique est im-

portant (désagrégation 1 p. 100 par traitement), la libération de potassium est très faible. Il en serait de même de l'oxydation du fer ferreux des biotites qui au cours des 13 traitements ne dépasserait pas 6 p. 100.

TABLEAU 4
Effets de H₂O₂ (110 volumes à 60°C) sur le granite de Varennes
(211 g en 10 fragments)

Traitement (durée : 4 h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Effet physique (désagrégation en % cumulée)	1,1	3	4,8	5,7	6,1	6,8	7,6	8,7	10,7	11,2	12,2	13,6	16
Effet chimique (libération cumulée de K ₂ O en % du K ₂ O total)	0,05	0,09	0,14	0,18	0,23	0,27	0,29	0,34	0,38	0,42	0,45	0,49	0,53

L'évolution ne s'accompagne donc d'aucune modification chimique importante, même sur les micas, et d'aucune évolution minéralogique qui soit décelable par les méthodes physiques classiques, si ce n'est une certaine mordorisation des paillettes de micas.

L'eau oxygénée semble donc avoir une action beaucoup plus physique que chimique, qui se révèle capable de provoquer une désagrégation intense. On peut à ce sujet, supposer que la présence de phyllites ferrifères catalyse la décomposition de H₂O₂ et accélère la libération d'oxygène au contact des cristallites ; il en résulte un dégagement brutal qui, en provoquant la séparation de certains feuillets, conduit finalement à la dislocation de la roche.

Ce rapide tour d'horizon sur les principaux facteurs physiques nous amène à faire deux remarques essentielles :

a) il semble tout d'abord que les observations dans le milieu naturel ont conduit à surestimer l'importance de facteurs physiques typiques comme l'action de la température ou l'effet du gel ;

b) dès que l'on considère la mise en jeu de facteurs d'une autre nature qui sont susceptibles de provoquer expérimentalement une intense désagrégation, on est amené à supposer l'intervention de phénomènes de nature chimique à un stade ou à un autre de leur action.

Il apparaissait donc nécessaire, à ce point de l'analyse, de ne pas se contenter d'expression aussi générale que l'expression « action chimique » mais de voir ce que recouvre un terme de ce genre.

Nous allons donc envisager brièvement dans le paragraphe suivant les diverses modalités que peuvent présenter les actions chimiques sur les roches.

II. — LES DIVERSES FORMES D'ACTION CHIMIQUE

Les minéraux silicatés, qui constituent le granite et les roches primaires en général, ont une constitution complexe faisant appel à diverses catégories d'éléments ; on peut ainsi distinguer (HÉNIN, PEDRO et ROBERT, 1968) :

— des éléments ayant une coordinence 4 ou 6 qui sont au centre de polyèdres d'anions (tétraèdres ou octaèdres) et que l'on peut appeler « éléments structuraux » (Si, Al, Fe, Mg) ;

— d'autres cations de coordinence 8 ou 12 comme les cations basiques (K, Na, Ca) qui remplissent un rôle de compensation des charges au niveau des réseaux et qui ne font pas partie de la carcasse structurale.

On peut donc envisager deux sortes d'action :

— soit une action globale portant à la fois sur la carcasse et les cations compensateurs ; c'est l'action chimique dans le sens classique du terme ;

— soit une action plus spécifique portant sur tel ou tel élément afin de *tenter de rompre préférentiellement tel ou tel type de liaison* au sein de l'édifice. C'est d'ailleurs là un mode d'action qui n'est pas envisagé habituellement lorsque l'on considère les phénomènes d'altération chimique.

Pour vérifier cet aspect de la question, nous avons été amenés à réaliser une série de modèles expérimentaux mettant en jeu des fragments de granite.

1. — Action chimique globale

Le processus impliqué dans ce type d'action est constitué essentiellement par l'action de l'eau ou hydrolyse, auquel on peut rattacher l'acidolyse qui se développe dans certaines conditions.

a) Attaque hydrolytique.

Pour réaliser ce processus, le modèle employé a été l'appareil Soxhlet qui dans son dispositif le plus simple réalise un passage répété d'eau distillée (≈ 3 l par jour à 60°C) sur les roches.

Nous ne reviendrons pas sur certains aspects chimiques ou minéralogiques qui ont été étudiés précédemment en détail par PEDRO (1964).

Le granite de référence a été disposé en fragments de 20 g dans le manchon extracteur ; au bout d'une durée de 2 ans, il avait subi une évolution chimique relativement intense, puisque sur 248 g de granite mis en expérience, environ 5 g, soit environ 2 p. 100 du matériel étaient passés en solution. Dans ce « lessivat » on retrouve les éléments dans les proportions indiquées dans le tableau 5.

On constate en outre que certains éléments libérés s'individualisent sur place sous forme d'oxydes et d'hydrates métalliques (Fe Al).

Un tel traitement basé sur l'hydrolyse se traduit donc bien par une attaque globale et plus ou moins stoechiométrique des minéraux. Elle s'accompagne en général de la libération de mono-cristaux ou de globules de très petite taille ($< 2 \mu$) qui traduisent un effet de microdivision des édifices sous l'effet de l'hydrolyse (OBERLIN, HÉNIN et PEDRO, 1958).

Par contre, si on considère les fragments désagrégés obtenus, l'évolution physique apparaît comme assez faible (tabl. 6).

L'action chimique globale sous sa forme la plus caractéristique, l'hydrolyse par l'eau, ne provoque donc pas un effet typique de désagrégation sur la roche, elle peut simplement transformer ses constituants en minéraux secondaires, donnant ainsi un ensemble plus friable.

TABLEAU 5

Composition des lessivats de granite (Soxhlet)

Éléments exprimés en % d'oxydes (sur produit calciné)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
1 ^{re} année	77	4,21	0,16	0,17	2,27	3,30	3,43
2 ^e année	75,1	3,93	0,23	0,37	1,76	4,20	3,63

TABLEAU 6

*Désagrégation obtenue lors du lessivage du granite
(drainage 3 l/jour $t \neq 60^{\circ}\text{C}$)*

	Poids des particules désagrégées (en g)	Désagrégation en % du poids de roche mis en expérience
1 ^{re} année.....	0,812	0,33
2 ^e année.....	0,728	0,29
Total	1,540	0,62

b) Action acidolytique.

En ce qui concerne l'attaque acidolytique, nous avons réalisé une expérience basée sur un modèle de type différent : la roche est mise au contact d'un milieu suffisamment concentré en protons pour n'avoir pas à renouveler les solutions comme nous l'avons fait précédemment ; les expériences ont donc été réalisées en système fermé en utilisant soit des solutions HCl N (ou 6 N), soit des résines H.

L'évolution s'est traduite dans ce cas par une mise en solution importante des éléments, en particulier Fe, Al, Mg, K, Ca... sans qu'aucune désagrégation ne se produise. Ainsi, après 2 mois de traitement sans renouvellement de la solution, on constate une diminution du poids de la roche mis en expérience qui atteint 12,76 p. 100 avec HCl 6 N et 15,56 p. 100 avec HCl 6 N + résine (placée dans l'eau dans les mêmes conditions, l'évolution aurait été quasi nulle). *Mais, cette diminution de poids s'effectue sans qu'il y ait diminution de la cohésion de la roche.* Toute l'évolution s'est donc produite essentiellement par attaque chimique, sans conséquence sur l'état physique de la roche mise en expérience.

Conclusion.

Nous retrouvons le même résultat pour les deux types d'actions chimiques envisagés : lorsque l'action des réactifs est trop globale, c'est-à-dire lorsqu'elle porte simultanément sur tous les éléments de la roche, le résultat se traduit essentiellement par une évolution chimique avec transformation des minéraux et libération d'un certain nombre d'éléments ; en outre, l'altération chimique prend alors le pas sur toute action de désagrégation.

2. — *Attaques chimiques sélectives*

Nous avons essayé d'opérer dans des conditions plus sélectives, c'est-à-dire que nous avons tenté d'agir respectivement et autant que possible indépendamment sur chacun des éléments constituant les édifices, qu'ils jouent un rôle au niveau de la carcasse, ou un rôle de cations compensateurs. On peut ainsi grâce à des réactions plus ou moins spécifiques :

— soit provoquer la formation de composés peu ionisés de certains éléments, c'est-à-dire des complexes (solubles) ou des précipités (insolubles) ;

— soit encore favoriser une réaction d'échange résultant de l'application de la loi d'action de masse en augmentant par exemple la concentration d'un élément dans la solution en contact avec la roche.

Nous réaliserons successivement ces deux types de réaction sur les différentes catégories d'éléments.

a) *Essais d'actions sélectives sur les éléments de la carcasse des minéraux silicatés.*

Trois types de réactifs ont été successivement envisagés :

Action de réactifs spécifiques.

Nous avons fait appel à une série de réactifs classiques utilisés dans le dosage des éléments. De plus, nous nous sommes placés dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en présence de réactifs concentrés. Nous avons employé ainsi successivement l'aluminon comme réactif de l'aluminium, le ferriocyanure et le nitroso- β -naphthol pour le fer, le molybdate d'ammonium pour la silice (CHARLOT, 1966).

Or, nous n'avons constaté aucun effet, ni physique, ni chimique sur la roche ; l'observation montre d'ailleurs qu'il n'y a pas extraction des éléments, mais fixation du réactif sur le matériau.

Tout se passe comme s'il y avait une compétition entre les forces maintenant l'élément dans le réseau et les actions s'exerçant à partir du milieu extérieur (fonction de la constante de stabilité du complexe éventuel).

Action de réactifs moins sélectifs.

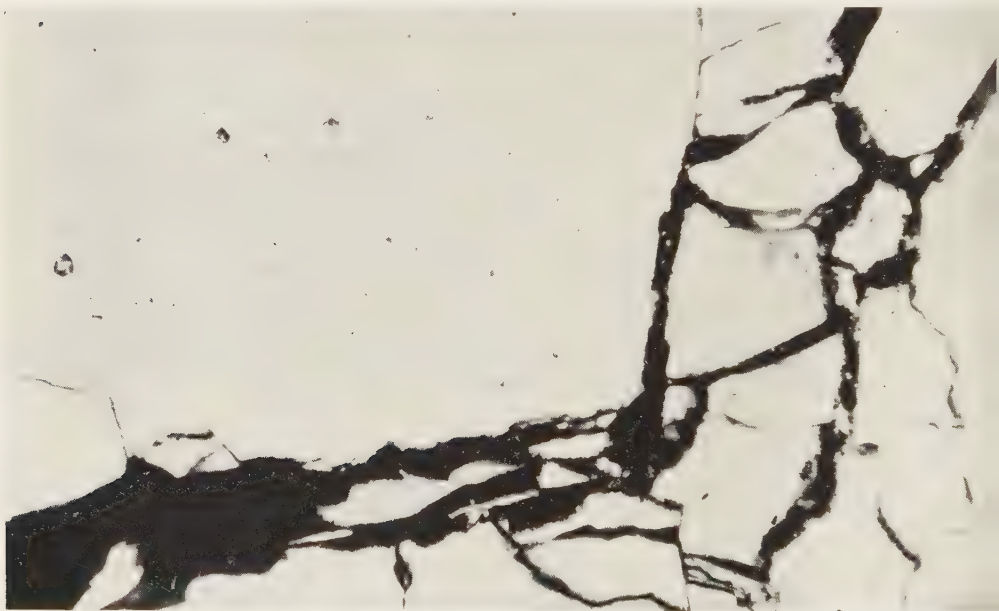
Si nous employons un réactif moins spécifique comme la forme disodique de l'EDTA en solution M/10, nous obtenons à la fois une action de désagrégation et une action de dissolution chimique de la roche (diminution de poids de l'échantillon global).

Nous reviendrons sur cette action de l'EDTA mais disons tout de suite que si nous effectuons des dosages dans la solution, nous retrouvons tous les éléments du

réseau de silicates, quelle que soit leur place dans la structure. Il y a donc dans ce cas-là, non plus fixation du réactif sur la roche, mais extraction des éléments.

Action de l'acide oxalique.

Une expérience moins globale et moins agressive que l'utilisation de l'EDTA a confirmé cette hypothèse. Il s'agit d'un essai de longue durée, réalisé à 80°C et utilisant de l'acide oxalique dilué N/10 000 ($\text{pH} \simeq 4$) pour extraire le fer et le calcium. En un an, nous avons obtenu une extraction voisine de 1 p. 100 du Fe_2O_3 total de la roche (soit 20 fois le fer dit « libre » qui pourrait être extrait par la méthode DEB, 1950), mais sans aucun effet de désagrégation. Le fer extrait se dépose sur les plagioclases, et des lames minces examinées au microscope ont montré qu'il était capable de migrer à l'intérieur du granite en suivant les micro-fissures (cliché 1). Pourtant l'action est restée, là encore, essentiellement chimique.



CLICHÉ 1. — *Traitement du granite à l'acide oxalique ;
pénétration du fer à l'intérieur des fragments*

Ces réactions portant sur les cations structuraux nous apparaissent régies en quelque sorte par une loi du type « tout ou rien ».

— Soit la force d'extraction du réactif n'est pas suffisante, et celui-ci se fixe sur le minéral.

— Soit le réactif est un complexant énergique, et il parvient alors à extraire les éléments structuraux. Mais il extrait aussi le reste et tout semble se passer alors sur un plan chimique, et d'une façon très analogue à l'acidolyse. L'effet obtenu sur la roche sera le même : il y aura dissolution et non pas désagrégation.

b) Action sur le cation compensateur de divers aluminosilicates.

Les essais ont porté sur un cation, le potassium, qui joue un rôle d'ion compensateur de charges dans les minéraux tels que micas et feldspaths.

— Afin d'extraire préférentiellement cet élément, nous avons choisi dans une première expérience un réactif gravimétrique classique, le cobaltinitrite de sodium ($K_s \neq 10^{-10}$) et nous l'avons placé au contact de 10 fragments de granite.

Dès le premier traitement, on constate un *effet de désagrégation à la fois intense et rapide* et sans que le poids total de la roche mise en expérience (parties non désagrégées et parties désagrégées) ne diminue. En 15 traitements de 6 jours, nous avons ainsi obtenu une désagrégation totale du granite mis en expérience (tabl. 7) ; les fragments non désagrégés restants étaient constitués de quartz et de phénocristaux de feldspaths résistant à l'action du réactif (HÉNIN et ROBERT, 1964).

TABLEAU 7

Traitement du granite par le cobaltinitrite de sodium
(10 fragments, soit 209,3 g)

Traitement (durée : 6 jours)	1	2	3	4	5	6	7	8
Poids total de particules libérées (en g)	28,9	44,4	52,4	58,7	70,3	81,8	93,5	107,2
Pourcentage total de désagrégation	13,8	21,1	25	28	33,6	39,1	44,7	51,2

TABLEAU 7 (suite)

Traitement (durée : 6 jours)	9	10	11	12	13	14	15
Poids total de particules libérées (en g)	127,8	130,6	139,6	151,7	157,3	160	175,5
Pourcentage total de désagrégation . . .	61,1	62,4	66,7	72,5	75,2	76,5	84

— Dans un deuxième type d'expériences, nous avons tenté de provoquer une rupture d'équilibre en augmentant la concentration en cation dans la solution en contact avec la roche. Nous avons utilisé à cet effet, des solutions de NaCl N, donc à la même concentration que dans les expériences de « salzsprengung », mais les expériences se sont déroulées à 80°C *sans dessiccation*, et en renouvelant les solutions toutes les semaines. En examinant les résultats rassemblés dans le tableau 8, il est aisé de faire ressortir qu'à chaque traitement partiel, on obtient à la fois une libération importante de K_2O et une certaine désagrégation, qui varie entre 0,1 et 0,6 p. 100 du poids de roche mis en expérience.

Un tel résultat s'oppose à ceux exposés au cours des expériences précédentes, puisque pour une altération chimique réduite, et limitée en apparence à une sortie du potassium des réseaux, on se trouve en présence d'un effet notable de désagrégation.

TABLEAU 8

Traitement du granite par NaCl N

Traitement (6 jours)	1	2	3	4	5	6
Désagrégation totale en %	0,13	0,46	0,80	1,33	1,93	2,39
Libération totale de K ₂ O en %	0,49	0,97	1,43	1,96	2,46	2,93

CONCLUSION

Nous avons rassemblé dans le tableau 9, les résultats obtenus aux différentes expériences, et nous en tirerons un certain nombre de remarques.

— Mettons tout d'abord à part l'action très intense de H_2O_2 qui s'explique sans doute par l'intervention directe de pressions gazeuses au niveau des paquets de feuillets des biotites. Si ce traitement peut être très utile pour apprécier l'aptitude d'une roche à se désagréger, on voit assez mal actuellement, comment il pourrait s'appliquer au domaine naturel.

— Si on considère les autres traitements faisant intervenir des facteurs physiques et qui sont cités classiquement dans la littérature (action du gel ou des sels), il semble que leur efficacité soit subordonnée à une pénétration dans la masse de la roche, pénétration qui est à l'origine de la contrainte exercée. Or celle-ci, dans des roches granitiques saines à faible porosité, apparaît difficile, à moins qu'une action chimique intervienne corrélativement.

— Les premières expériences que nous avons entreprises montrent que pour être efficace sur la désagrégation, l'action chimique doit se faire dans des conditions bien déterminées. Ainsi, si l'action revêt un caractère global et intéresse *tous* les éléments de la roche (hydrolyse intense, acidolyse, formation de complexes polyvalents), l'aspect « dissolution » l'emportera sur l'aspect « désagrégation ».

Par contre, si l'action porte spécifiquement sur certains cations comme le potassium qui semble jouer un rôle très important dans le maintien de la stabilité des structures (cation compensateur de charge dans les feldspaths et cation interfoliaire dans les micas), l'effet de désagrégation devient le processus dominant (ROBERT, 1966).

Ainsi, nous avons mis en évidence, au cours de ces premières expériences, un processus nouveau d'évolution, de nature chimique, mais provoquant avant tout un effet de désagrégation des granites. Nous allons maintenant entreprendre une étude plus détaillée de ce phénomène.

TABLEAU 9
Évolution du granite au cours de différents traitements

Type de traitement	Durée	Effet physique (désagrégation maximum en % de roche mise en expérience)	Effet chimique en % d'élément libéré ou en % de roche dissoute
Alternances humectations-dessiccations (eau pure)	4 mois	0,04 maximum 0,13	Pas apprécié (libération de quelques mg de produit)
Effet de cristallisation des sels $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaSO}_4 \\ \text{NaNO}_3 \\ \text{NaCl} \end{array} \right\}$	4 mois	$\left\{ \begin{array}{l} 0,14 \\ 0,79 \\ 0,10-0,50 \end{array} \right\}$ (L'effet pourrait par contre être considérable sur un granite altéré)	Pas apprécié directement, mais peut être estimé en considérant l'action de NaCl N
Action de H ₂ O ₂ électrolytique pH 3,5	13 traitement de 4 heures	33,69 Produit désagrégué sableux	Libération K ₂ O 0,53 % oxydation faible
Hydrolyse en Soxhlet pH 6,5	2 ans passage de $\neq$ 1 800 l d'eau	0,62 % $\pm$ grossier + particules fines microcristaux, globules	2 % dissous
Acidolyse HCl 6 N HCl 6 N + résine	2 mois (sans renouvellement)	Néant	12,76 dissous 15,56 dissous
Action de EDTA complexants M/10	9 traitements de 6 jours	1,7 %	K ₂ O libéré 8 % Dissolution 4,5 %
Action sur le potassium	NaCl N à 80°C	2,4 %	K ₂ O 2,93 % du K ₂ O total de la roche
	Cobaltinitrite de Na à 25°C	81 %	K ₂ O extrait voisin de 16 % du K ₂ O total

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉSAGRÉGATION DU GRANITE PAR EXTRACTION SÉLECTIVE DU POTASSIUM

Nous allons ici tenter de préciser le phénomène et d'en définir les limites en utilisant une série de réactifs susceptibles d'agir par échange sur les minéraux. Nous distinguerons comme nous l'avons fait précédemment les traitements provoquant une réaction de précipitation, et ceux où le cation ne précipitant pas, il sera nécessaire de procéder à un renouvellement périodique des solutions.

I. — ACTION DE RÉACTIFS PRÉCIPITANTS

Nous avons choisi parmi les composés peu solubles du potassium, ceux dont les constantes d'équilibre sont les plus élevées (tabl. 10).

TABLEAU 10
Réactifs gravimétriques du potassium

Réactif	Formule du composé potassique	Constante d'équilibre	Conditions d'emploi
Cobaltinitrite de sodium	$K_2NaCo(NO_2)_6$	10,7	En milieu tamponné acétique pH $\approx$ 4 réaction oxydante
Tétraphénylborate de sodium	$KB(C_6H_5)_4$	7,5	En milieu NaCl pH $\approx$ 8 réaction neutre ou réductrice
Acide tartrique	$KHC_4H_4O_6$	3,5	En solution saturée 150 g/500 cm ³

Dans un premier temps, nous avons repris sous une forme plus détaillée l'étude de l'action sur le granite de 2 réactifs gravimétriques du potassium : le cobaltinitrite de Na qui avait servi dans les expériences préliminaires, et le tétraphénylborate de Na ($K_s \approx 10^{-1}$).

Ces réactifs ont des propriétés très différentes, soit en ce qui concerne les phénomènes d'oxydo-réduction (le 1^{er} étant oxydant, le 2^e réducteur), soit en ce qui concerne le pH d'utilisation (le 1^{er} est utilisé en milieu acétique tamponné à un pH $\approx$ 4, le 2^e en pH alcalin).

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante ($t \approx 25^\circ C$) sur des fragments de granite d'un poids moyen de 20 g.

I. — *Résultats obtenus sur le plan de la désagrégation*

Nous avons rapporté précédemment les résultats d'une première expérience utilisant le cobaltinitrite de sodium : en 15 traitements, nous étions parvenus à une désagrégation quasi totale de la roche. Mais avec ce réactif, on pouvait supposer que la désagrégation obtenue résultait d'un certain effet mécanique par dégagement éventuel de NO_2 ; il était donc important de confirmer un tel résultat avec un réactif du même type, le tétraphénylborate. Nous avons reporté les résultats obtenus lors de ces traitements comparatifs dans le tableau II.

TABLEAU II

Traitements comparatifs par 2 réactifs gravimétriques du potassium

Tétraphénylborate					Cobaltinitrite				
Traitements	Poids au départ	Poids des particules libérées à chaque traitement	Poids total des particules libérées	Désagrégation	Traitements	Poids au départ	Poids des particules libérées à chaque traitement	Poids total des particules libérées	Désagrégation
$\frac{1}{2}$ jours	(g)	(g)	(g)	(%)		(g)	(g)	(g)	(%)
1	22,06	0,38	0,38	1,7	1	20,68	0,57	0,57	2,7
2	21,68	0,13	0,51	2,8	2	20,11	0,15	0,72	3,4
3	21,55	0,15	0,66	3,0	3	19,96	1,21	1,93	9,3
5	21,31	0,10	0,85	3,8	5	17,58	2,91	6,01	29,0
6	21,21	0,08	0,93	4,2	6	14,67	0,13	6,14	29,7

On peut aisément constater que si le cobaltinitrite se montre plus efficace, le tétraphénylborate provoque néanmoins une évolution du même genre. Les résultats granulométriques concernant les fractions désagrégées sont reportés dans le tableau 12. Ils confirment pour les 2 réactifs l'importance de la désagrégation obtenue, qui se manifeste non seulement par une dislocation de la roche et par une dissociation des minéraux, mais également par une division de ces minéraux ⁽¹⁾.

TABLEAU 12

Granulométrie des produits désagrégés obtenus

Fractions	> 2 mm	2-1 mm	1-0,5 mm	0,5-0,002 mm	< 0,002 mm
Traitements au tétraphénylborate ..	3,7	8,5	12,7	66,3	8,8
Traitements au Cobaltinitrite	18,7	19,5	15,7	39,4	6,7

(1) Cette division apparaît d'ailleurs plus marquée lors des traitements par le tétraphénylborate.

La désagrégation ne semble donc pas liée à première vue aux conditions de pH, de rH, ou au dégagement de NO_2 . Elle est, de ce fait, à mettre essentiellement sur le compte de l'extraction préférentielle du potassium.

2. — Résultats obtenus sur le plan chimique et minéralogique

Pour la première expérience, avec désagrégation totale du granite, 1/6 du K_2O contenu dans les 210 g de granite a été libéré en 90 jours. Dans la seconde (expérience comparative), à chaque traitement, l'extraction porte sur 0,6 à 2 p. 100 du K_2O total du granite. Il y a donc bien une corrélation entre la désagrégation et le potassium libéré de la roche.

L'examen à l'aide des rayons X de la fraction fine des produits de désagrégation montre que l'évolution porte sur les micas. Cette évolution se traduit par une ouverture des feuillettes dont l'équidistance apparente (001) passe de 10 Å à des distances voisines de 12 Å (forme Na). Cette réflexion après chauffage à 400°C revient à 10 Å (test caractéristique pour un édifice de type vermiculite). Ce comportement, confirmé par des courbes thermiques, traduit donc une évolution de la biotite du granite en vermiculite.

3. — Conditions limitant l'évolution

L'évolution apparaît donc comme étant commandée par l'extraction du potassium et par sa précipitation immédiate dans le milieu extérieur.

— La première condition nécessaire à l'évolution sera assurée par l'existence d'une certaine valeur du produit de solubilité du composé potassique. A la suite des essais que nous avons effectués, la réaction est très rapide avec le cobaltinitrite et le tétraphénylborate de Na dont le K_s est supérieur à 10^{-7} ; elle est plus lente avec l'acide tartrique par exemple, et pratiquement inexistante avec un réactif comme la dipicrylamine où seule une croissance très lente de cristaux de dipicrylamine peut être constatée sur les fragments de granite.

— Une autre condition aura trait à l'agressivité chimique générale du réactif. Ainsi, les essais avec l'acide tartrique provoquent une désagrégation qui n'était pas obtenue avec d'autres acides (HCl, acide oxalique...), mais elle s'accompagne aussi d'une certaine solubilisation de la roche. L'acide tartrique a un double rôle : c'est un réactif gravimétrique de K grâce à la formation d'un précipité de tartrate acide de K ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), mais il donne également des complexes avec Fe et Al et exerce une action d'acidolyse sur les minéraux (présence de 2 groupements COOH).

II. — ACTION DES SELS SOLUBLES

Il est évident que de tels réactifs spécifiques du potassium n'existent pas sous cette forme dans le milieu naturel. On peut cependant déjà imaginer que les plantes, du fait de leurs besoins spéciaux en K_2O , jouent dans certaines conditions un rôle un peu analogue à ces réactifs. Il était donc nécessaire de généraliser cette action de désagrégation consécutive à une libération de K_2O en employant des réactifs moins spécifiques.

En effet, si on analyse l'effet des réactifs précipitants, on peut distinguer deux phases : une phase « d'échange » entre le minéral et la solution et une deuxième phase où le potassium extrait précipite dans la solution. On peut supposer que la première phase se réalise selon la réaction :



et on voit ainsi que le facteur essentiel sur lequel on peut jouer est la concentration en cations de la solution externe.

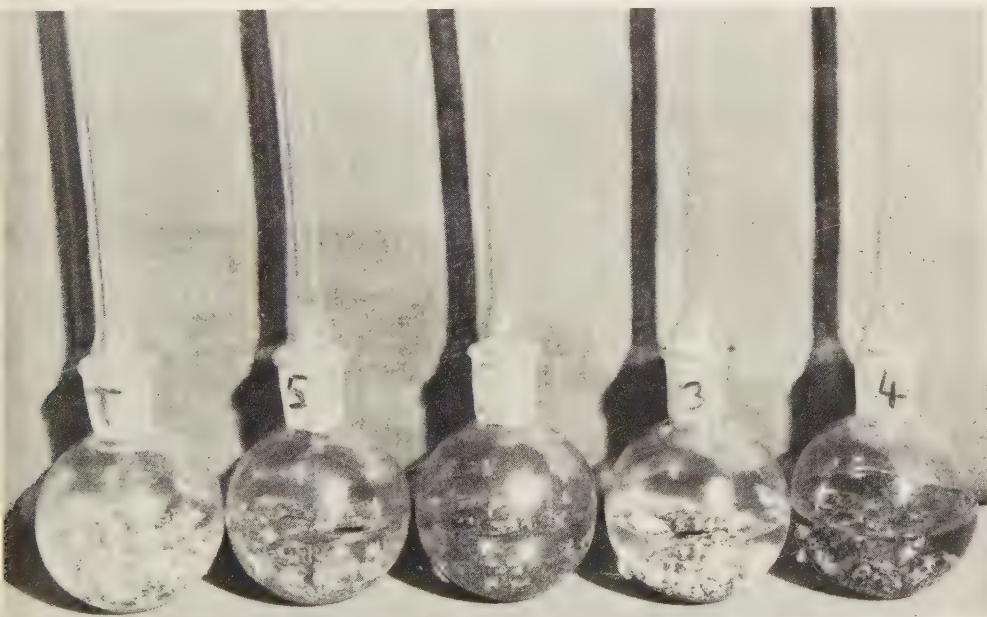
Dans une expérience préliminaire, nous avons employé différents réactifs dont la nature et les caractéristiques sont précisées dans le tableau 13.

TABLEAU 13

Différents traitements réalisés sur les fragments de granite

Nature du traitement	Concentration	pH
Témoin eau distillée		5,6
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	N	5,6
NiCl_2	M/10	4,7-final 3,8 à 4
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	10^{-4}N	Ajusté à 4
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	N (en Mg)	Ajusté à 4 avec $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 10^{-4}\text{N}$

Au cours de chaque traitement, 10 fragments de granite (poids moyen de chaque fragment = 20 g) étaient mis en présence de 500 cm³ de solution dans des ballons munis d'un réfrigérant vertical (cliché 2). La température était maintenue voisine



CLICHÉ 2. — *Dispositif expérimental.*

- TH : traitement par l'eau
 5 : traitement par $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
 2 : traitement par $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
 3 : traitement par $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
 4 : traitement par NiCl_2

TABLEAU I4
Désagrégation obtenue

Traitements	13 traitements de 4 jours				9 traitements de 1 mois + 9 traitements de 4 jours			
	Matériel désagrégié		K ₂ O libéré		Matériel désagrégié		K ₂ O libéré	
	En g	En % de la roche initiale	mg/l	En % du K ₂ O de la roche	En g	En % de la roche initiale	mg/l	En %
Mg (NO ₃) ₂ + C ₂ O ₄ H ₂	37,2	17,2	900	9,5	93	32	2 000	15,7
Mg (NO ₃)	29,7	13,7	720	7,5	79,7	27,5	1 515	12
NiCl ₂	25,7	13,2	630	7,3	54,4	18,7	1 440	11,3
C ₂ O ₄ H ₂	1	0,45	80	0,8	3,5	1	105	1
Témoin à l'eau	0,4	1,4 ‰	7	0,55 ‰	0,5	1,8 ‰	23	2,2 ‰

de 80°C. Nous avons renouvelé les solutions soit tous les 4 jours, soit tous les mois. Les parties désagrégées (< 5 mm) étaient retirées à chaque traitement et quelques dosages étaient effectués (K, Ca, Fe).

L'évolution a été caractérisée en considérant, comme dans les expériences précédentes, les aspects physique, minéralogique et chimique.

1. — Mise en évidence et caractérisation globale du phénomène

a) Caractérisation de l'évolution sur un plan physique.

Le tableau 14 nous donne les résultats obtenus lors des différents traitements en ce qui concerne la désagrégation (en p. 100).

On constate immédiatement que l'eau et l'acide oxalique provoquent une évolution physique infime. Par contre, en présence de solutions salines, l'allure générale de l'évolution et cela, quelle que soit la durée des traitements, aboutit à une désagrégation importante de la roche. Seule l'intensité varie, d'une part, avec la durée (4 jours ou 1 mois), d'autre part, avec le sel employé.

A ce sujet, notons l'effet de synergie assez important que l'on obtient par l'addition d'acide oxalique en faible quantité à des solutions de $Mg(NO_3)_2$, puisqu'il y a dans ce cas une nette augmentation du potassium libéré et du pourcentage de la désagrégation (effet de synergie sans doute dû à l'introduction d'ions H^+ dans le milieu) (cf. MAMY, 1969).

Nous avons essayé, en outre, de caractériser l'évolution par des études plus fines effectuées d'une part, sur la fraction désagrégée (étude granulométrique) et d'autre part, sur les fragments de roches après traitement (mesure de porosité).

La partie désagrégée est séparée à chaque renouvellement. A la fin, l'étude granulométrique effectuée fait apparaître les résultats suivants (tabl. 15) :

TABLEAU 15

Composition de la fraction désagrégée

Diamètre	> 2 mm	0,2-2	20 μ à 200 μ	2 μ à 20 μ	< 2 μ
Matériaux provenant de l'arénisation expérimentale en %	39	49	9,6	2,4	
Arène développée sur le granite de Varennes en % (COLLIER, 1951) ..	48,9	34,7	8,1	3,8	3,8

Notons à ce sujet la similitude frappante existant entre la granulométrie des particules provenant de la désagrégation expérimentale et celle de l'arène développée sur le même granite de Varennes dans le milieu naturel.

D'autre part, si nous considérons les fragments de roche subsistant après traitement, nous constatons une évolution qui se traduit par une diminution de la densité et une augmentation de la capacité de rétention en eau (tabl. 16).

TABLEAU 16

Caractérisation des fragments non désagrégés

Roche	Densité apparente	Densité réelle	Porosité (%)	Rétention maximum en eau (sous vide)
Granite initial	2,73	2,735	< 0,2	0,55 % du volume apparent
Granite traité par $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	2,64	2,735	3,5	2,16 % du volume apparent

Nous constatons donc que l'évolution engendrée se manifeste non seulement par une désagrégation conduisant à un matériel à dominante sableuse, mais également par une modification des propriétés physiques des fragments de roches.

b) *Caractérisation de l'évolution sur le plan minéralogique et chimique.*

Les études minéralogiques réalisées par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X ont abouti en ce qui concerne les traitements par les solutions salines aux mêmes résultats que lors des essais en présence de réactifs précipitants. La seule évolution minéralogique nette intéresse les micas, dont les cations interfoliaires K sont remplacés par Ni et Mg hydratables. Les équidistances interfoliaires (001) passent alors de 10 Å à des valeurs voisines de 14 Å.

L'action de l'acide oxalique est, par contre, assez ménagée ; elle est uniquement chimique et de type classique et porte surtout sur le fer. L'eau dans les conditions de renouvellement où nous l'avons employée, ne provoque qu'une réaction chimique et physique infime du granite (tabl. 14). Il faudrait envisager un renouvellement de l'eau en contact beaucoup plus fréquent pour que les effets d'hydrolyse se fassent ressentir. Par contre, en utilisant des solutions salines, on retrouve bien une action comparable à celle obtenue sur le granite avec les 2 réactions gravimétriques.

L'évolution minéralogique et physique de la roche est donc bien à relier à une extraction sélective du potassium, et les réactifs susceptibles d'intervenir apparaissent comme étant beaucoup plus variés qu'on pouvait le penser *a priori*.

2. — *Développement du phénomène.*

Extraction du potassium et rôle des différents facteurs

Afin de préciser l'allure du phénomène et les conditions de l'évolution, nous avons suivi en détail l'extraction du potassium en fonction du temps.

a) *Libération du potassium.*

Libération au cours d'un traitement. — Si nous considérons par exemple le traitement de 10 fragments de granite par 500 cm³ de MgCl_2 N (pH 5,6), la libération

est très rapide et pratiquement linéaire pendant les 2 ou 3 premiers jours ; puis, la courbe tend vers un palier (fig. 1).

Ce phénomène, constaté avec MgCl_2N , est encore plus net avec une solution NaClN où le palier est atteint au bout de 24 heures. A ce palier, on peut considérer que l'on se trouve à une sorte d'équilibre roche-solution.

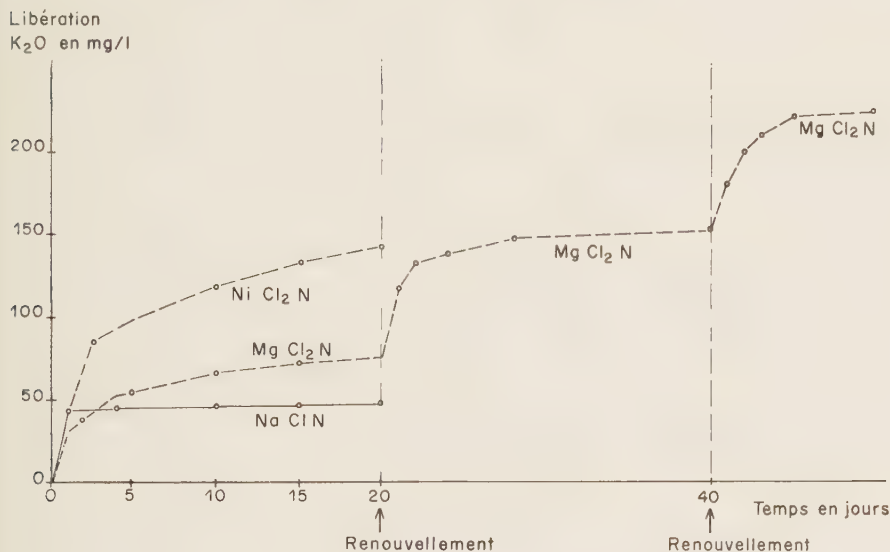


FIG. 1. — Libération du potassium au cours des différents traitements

Au cours d'un traitement, l'extraction du potassium se bloque d'elle-même quand le rapport $\frac{(K)}{(\text{cation du traitement})}$ atteint une certaine valeur dans la solution.

Il est à noter cependant que si le traitement se caractérise par la mise en œuvre d'un sel hydrolysable comme NiCl_2N , cet équilibre est beaucoup plus difficile à mettre en évidence : la libération de protons semble donc permettre la poursuite de la réaction. Il en serait de même si on ajoute des protons (sous forme d'acide oxalique) à une solution saline (MgCl_2N).

— Si, en revanche, on renouvelle la solution d'attaque, l'extraction de K_2O pourra se poursuivre et être alors, à chaque fois, aussi intense que lors du premier traitement. C'est donc bien la concentration en potassium dans la solution extérieure qui intervient pour limiter l'évolution au cours du traitement.

Dans les premières expériences, les renouvellements étaient réalisés tous les mois. En fait, pour des sels non hydrolysables, le renouvellement peut intervenir dès que la libération amorce un palier, c'est-à-dire tous les 4 à 5 jours. On obtient ainsi toute une série d'extractions successives (fig. 1). Si on reporte ensuite sur un graphique les différents chiffres obtenus, exprimés en p. 100 du K_2O total de la roche mise en expérience, on constate que la libération est strictement *linéaire* en fonction du temps (ou du nombre de traitements) (fig. 2, courbe supérieure concernant MgCl_2N).

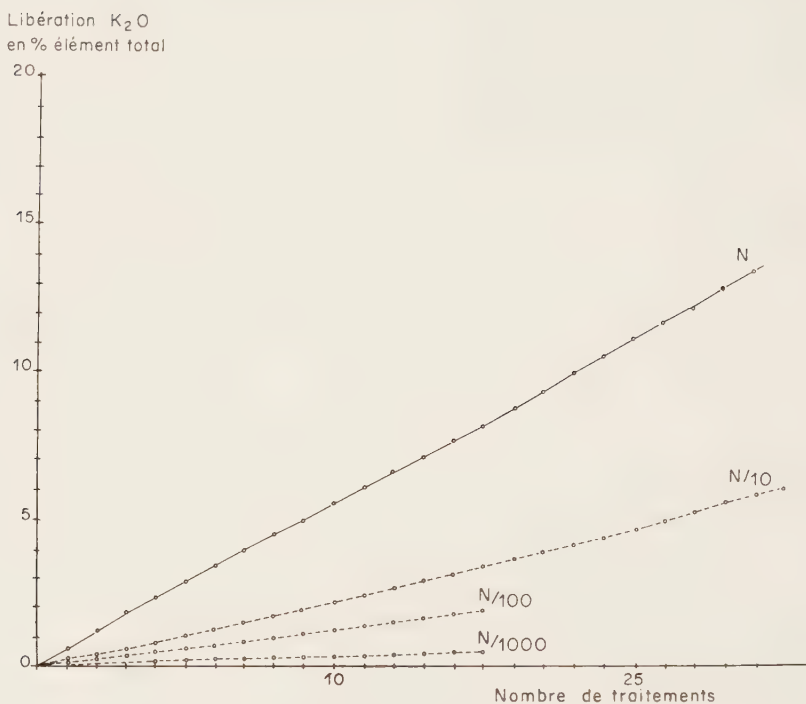


FIG. 2. — Influence de la concentration en $MgCl_2$ sur la libération du potassium (100 p. 100 correspond à la teneur initiale en K_2O du mica)

b) Facteurs limitant l'évolution.

Concentration en cations de la solution.

Nous venons de voir que l'évolution au cours d'un traitement est limitée par la quantité de potassium libéré : on peut mesurer facilement cette concentration limite et constater qu'elle est la même au cours des différents renouvellements, pour un sel de nature et de concentration données.

Par contre, si on réalise les mêmes expériences que précédemment (même poids de roche), mais en faisant varier la concentration de la solution (N , 10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-3}N$), on s'aperçoit que la concentration limite en K qui bloque la réaction varie considérablement suivant les cas. Nous avons reporté dans le tableau 17 quelques-unes de ces valeurs comparées avec les concentrations d'équilibre obtenues pour un traitement par l'eau ou par un acide très dilué.

TABLEAU 17

Valeurs des concentrations en K_2O bloquant la réaction d'échange
(250 g de roches)

Traitement	$MgCl_2$ N	$MgCl_2$ N/10	$MgCl_2$ N/100	$MgCl_2$ N/1 000	Eau distillée	$C_2O_4H_2$ $10^{-4}N$ pH ≈ 4
K_2O en mg/l.	68	28	14	4,6	0,6	6

La libération de K_2O au cours des traitements a été reportée sur un graphique (fig. 2) : on peut constater qu'elle devient très faible pour une solution N/1 000. *L'évolution est donc sous la dépendance directe de la concentration en cation de la solution d'attaque.*

En revanche, et c'est là un point très important, on ne constate pas de phénomène de saturation ou de vieillissement du système : l'évolution ne semble dépendre que du rapport des concentrations des ions en *solutions*, mais pratiquement pas des ions fixés sur le minéral (K et Na).

Nature du cation.

Nous avons réalisé une série d'expériences en utilisant des sels de même type (chlorures), mais avec des cations différents : KCl , NH_4Cl , $MgCl_2$, $CaCl_2$. Il se révèle que KCl , comme on pouvait s'y attendre, ne conduit à aucune évolution sensible sur le plan physique ; mais il en est de même pour NH_4Cl .

Si on considère les rayons ioniques, on s'aperçoit que les cations monovalents de grande taille ($r > 1 \text{ \AA}$) bloquent la réaction contrairement aux cations bivalents. Il est d'ailleurs à noter que la première catégorie de cation est peu hydratée par rapport à la deuxième catégorie de cation qui l'est beaucoup plus. La nature du cation (et ses propriétés) sera donc un des principaux facteurs limitant ce type d'évolution. Il est cependant à noter que l'évolution est possible avec les cations les plus courants se trouvant dans les solutions à la surface du globe, c'est-à-dire : Ca, Mg, Na.

Nature de l'anion.

Au cours des nombreuses expériences effectuées, nous avons pu facilement vérifier, que l'anion, s'il est inactif (en ce qui concerne la formation des complexes) ne joue pratiquement aucun rôle dans la libération du K_2O . Ainsi, les expériences utilisant des nitrates ou des chlorures donnent des résultats très semblables.

Il n'en sera pas de même si l'anion est actif chimiquement et en particulier s'il est doué de propriétés complexantes. Ce sera le cas, par exemple, du sel disodique de l'éthylène diamine-tétra-acétique (EDTA) : avec ce sel, nous sommes en présence à la fois d'une forte concentration en cations (Na) qui vont pouvoir agir sur le K des micas (fig. 3) et d'un type d'anion qui va se révéler capable de former des complexes avec *tous* les éléments de la roche : Al, Fe, Mg, Ca... Cette extraction des éléments du réseau est alors un peu analogue à une attaque acide.

La figure 4 concerne une expérience comparative, utilisant l'EDTA et le citrate de sodium à même concentration en sodium (N/10), sur 100 g de granite.

Nous avons reporté pour chaque traitement, d'une part l'action chimique (poids de roche dissoute), d'autre part l'action physique (fragments fins désagregés) en exprimant les résultats en pourcentage du poids de roche mise en expérience.

On constate que pour l'EDTA, complexe polyvalent, c'est la dissolution qui l'emporte très nettement alors que pour le citrate, c'est la désagrégation qui est prépondérante et qui va d'ailleurs en s'amplifiant au fur et à mesure du nombre des traitements.

Cette expérience illustre donc bien la compétition qui semble exister sur le plan des phénomènes entre une action chimique globale et une action de type physique.

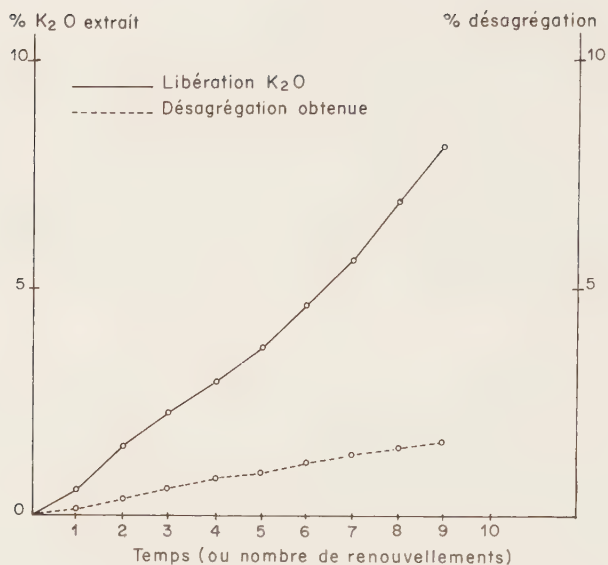


FIG. 3. — Comportement du granite en présence de l'EDTA M/10

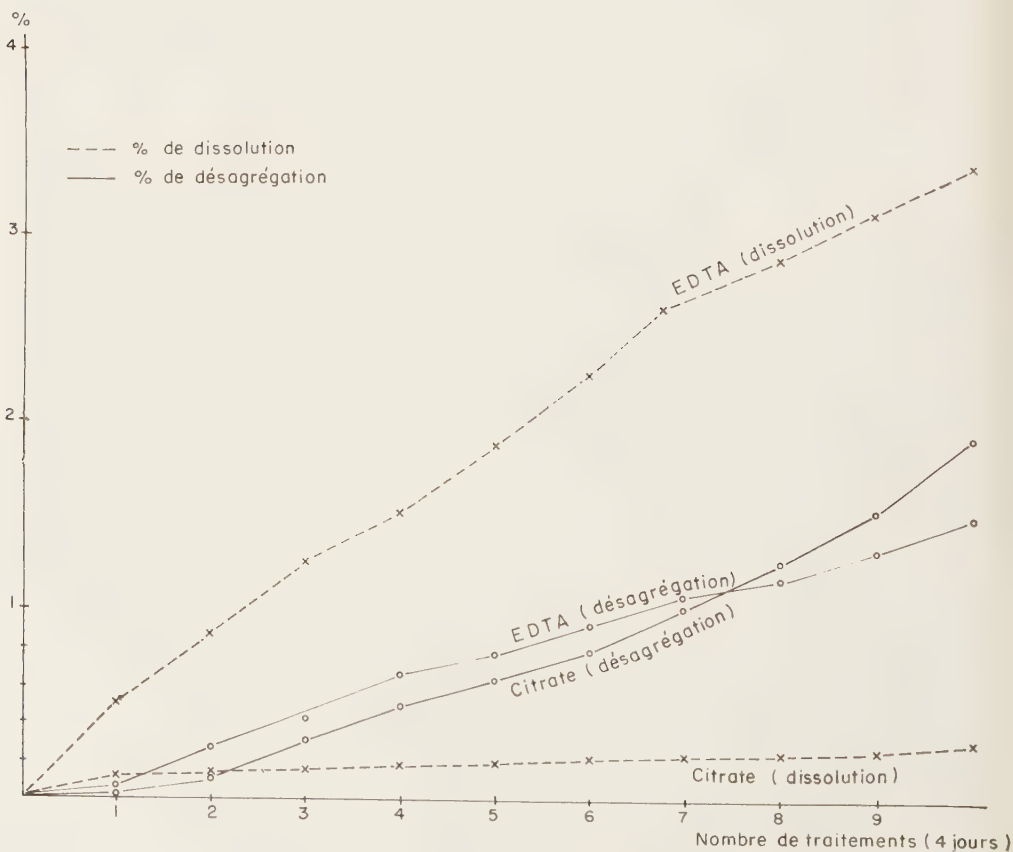


FIG. 4. — Fréquence comparative sur granite avec EDTA N/10 et citrate Na N/10

III. — CONSIDÉRATIONS SUR LE PARALLÉLISME ENTRE L'ÉVOLUTION CHIMIQUE ENGENDRÉE ET L'EFFET DE DÉSAGRÉGATION

A chaque renouvellement de la solution (4 à 5 jours), nous avons retiré et pesé les fragments désagrégés et nous avons reporté ces résultats (transformés en p. 100 du poids de roche mis en expérience) sous forme de graphiques. Sur le premier type

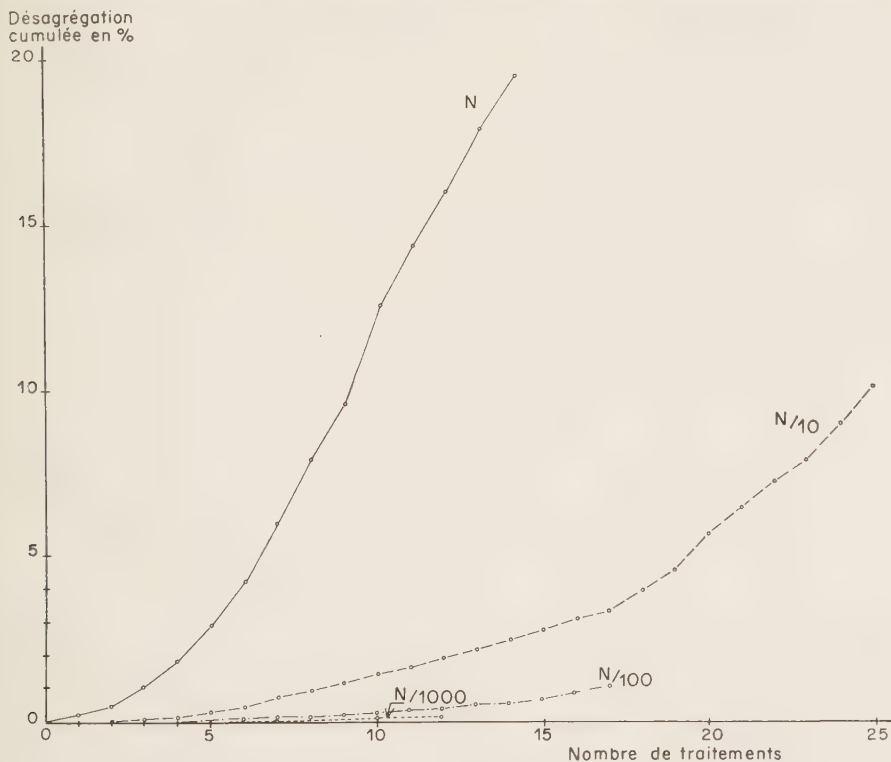


FIG. 5. — Taux de désagrégation du granite en fonction du renouvellement des solutions de $MgCl_2$

de courbes (fig. 5), nous avons représenté la désagrégation en fonction du renouvellement des solutions et dans un 2^e type en fonction du K_2O libéré (fig. 6 et 6 bis).

On s'aperçoit, si on compare la libération du K_2O (donc, l'action chimique, fig. 2) et la désagrégation (action physique, fig. 5), que les deux phénomènes ne sont pas parallèles : le 1^{er} est un phénomène linéaire au cours du temps, alors que le 2^e présente l'aspect d'une courbe en S.

Mais, par contre, on peut aisément vérifier en considérant les figures 5 et 6 que la désagrégation est indépendante de la durée du traitement ; ainsi, des traitements provoquant la même sortie du potassium mais de durée très différente (ou en nombre très différent) donnent la même désagrégation. Le phénomène de désagrégation est donc bien directement lié à la sortie du potassium.

Or, on sait que cette extraction du potassium des micas se traduit par une expansion du minéral phylliteux. C'est ce gonflement qui est donc responsable de l'effet mécanique obtenu sur la roche.



FIG. 6. — Taux de désagrégation du granite en fonction du K₂O libéré

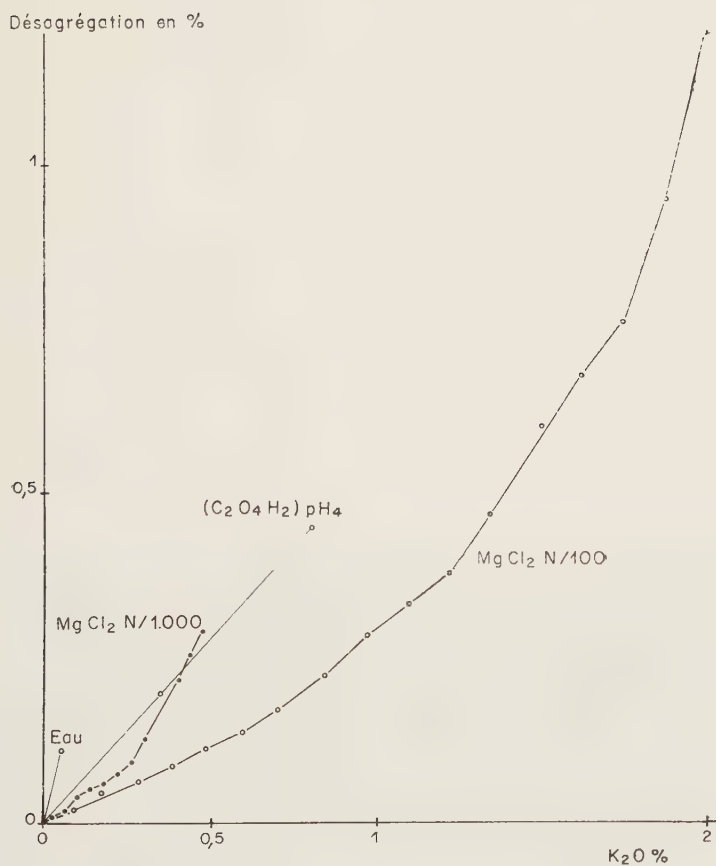


FIG. 6 bis. — Taux de désagrégation du granite en fonction du K₂O libéré (à une échelle différente)

Des mesures de pressions de gonflement de différents minéraux argileux ont été réalisées récemment (BRIAND, 1969). Ces résultats indiqués dans le tableau 18 montrent que les pressions obtenues varient considérablement avec le cation interfoliaire.

TABLEAU 18

Pression de gonflement de différents minéraux gonflants

(BRIAND, 1969)

Minéral argileux	Cation interfoliaire	Pression de gonflement (en kg/cm ²)
Montmorillonite	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{K} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 120 \\ 70 \\ 43 \end{array} \right.$
Illite	K	38
Kaolinite		≠ 20

Au fur et à mesure de l'extraction du potassium des micas, on aura apparition d'un minéral gonflant de type vermiculite caractérisé par la présence des ions Na ou Mg plus ou moins hydratés en positions interfoliaires. A l'échelle élémentaire, cette transformation se traduira par un passage de l'équidistance 001 du mica de 10 Å à 12 Å ou 14 Å, donc par une augmentation de volume de 20 à 40 p. 100.

— Le gonflement qu'il est possible de mesurer au niveau des feuillets par l'intermédiaire des rayons X, se traduit d'ailleurs macroscopiquement par une



CHÈNE 3. — Gonflement microscopique des micas (traitement au tétraphénylborate)

expansion qui, par suite des effets de distorsion, sera encore beaucoup plus considérable. Le cliché 3 représente ainsi un fragment de mica de 2 cm² de surface et d'une épaisseur voisine de 0,5 mm. A côté, figure un fragment de même dimension, après traitement au tétraphénylborate (l'épaisseur est voisine de 8 mm) ; le gonflement (épaisseur multipliée par 12) est donc spectaculaire.

— Des études réalisées au microscope polarisant sur des lames minces de granite permettraient également de mettre en évidence un écartement des feuillets (clichés 4 et 5). Il est donc normal que lorsqu'une telle évolution se manifeste au sein d'une roche micacée, l'effet mécanique engendré soit considérable.

IV. — RÔLE DE LA NATURE PÉTROGRAPHIQUE DE LA ROCHE

Toutes les expériences précédentes ont porté sur un granite à biotite (biotite 15 à 20 p. 100). Sans vouloir faire une étude systématique du comportement de toutes les roches, et afin de préciser à quels types de matériau un tel processus était applicable, nous avons répété ces essais sur quelques roches de nature très différente.

1^o Dans un premier temps, nous avons tout d'abord retenu le test au cobaltinitrite de sodium qui paraît le plus efficace, et nous avons choisi, pour opérer, des matériaux appartenant à la famille du granite ou très proche de cette famille (tabl. 19).

— Étant donné l'importance que prend le mica (et en particulier le mica noir biotite), nous avons d'abord choisi des roches sans micas (aplites, granites à amphiboles) ou ne contenant que des micas blancs (granulite).

— Ensuite, nous avons retenu des roches à biotites, mais présentant des structures différentes (kersantite, protogine).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 19 : la désagrégation est fonction *grosso modo* de la quantité de biotite présente. Mais un facteur essentiel intervient

TABLEAU 19

*Test de désagrégation (cobaltinitrite) appliqué à des roches
de la famille du granite*

Roche	Massif	% et type de phyllite	Structure	Désagrégation
Aplite	Becons	Pas de biotite	Microgrenue	Nulle
Granite à amphiboles	Hohwald (Vosges)	Peu de biotite	Grenue	Faible
Granite à amphiboles	Ballon (Vosges)	Peu de biotite	Grenue à porphyroïde	Faible
Granulite	Alençon	Muscovite prépondérante	Grenue	Nulle
Kersantite Protogine	Logona Mont-Blanc	24 % biotite Biotite abondante	Microgrenue Cataclastique	Forte Forte

cependant, c'est la structure de la roche : taille des minéraux, degré d'engrènement, importance des fractures.



CLICHÉ 4



CLICHÉ 5

CLICHÉS 4 et 5. — Cristaux de biotite en voie de transformation
lors du traitement du granite par $Mg(NO_3)_2$ (Microscope polarisant 100 $\times$)

Ainsi, pour un pourcentage de biotite identique, le comportement peut être très distinct : une kersantite qui a une structure microgrenue très fine se désagrège par exemple beaucoup moins que la protogine qui, par sa structure cataclastique semble prédisposée à une forte désagrégation.

2^o Nous avons dans une deuxième série d'essais appliqué le test utilisant une solution saline (500 cm³ MgCl₂ N à 80°C), qui se prête mieux à une mesure des effets chimiques, sur des roches d'origine très différente contenant en particulier des minéraux phylliteux non micacés (tabl. 20).

TABLEAU 20

Test de désagrégation (6 traitements par MgCl₂ N) appliqué à différentes roches

Roche	Origine ou massif	Minéraux micacés	Désagrégation (%)
Leptynite	Massif central San Gavino (Corse)	Pas de micas	Nulle $\leq 0,1$
Basalte			Faible $< 0,1$
Diorite		Faible	Faible (0,74)
Schiste	Autun	+ { Illite Séricite	Faible (0,12)
Schiste ardoisier	Poligné (Bretagne)	+ { Illite Séricite	Faible (0,26)
Micaschiste	Bersac (Haute-Vienne)	20 % biotite	Importante > 3

Les courbes concernant la libération du potassium et la désagrégation ont été établies (fig. 7 et 7 bis). Elles montrent tout de suite que dans les roches sans micas (leptynite, basalte) l'évolution est nulle. Il en est de même dans les roches contenant l'équivalent argileux dioctaédrique des micas (schistes d'Autun).

La diorite montre une évolution sensible mais faible ; par contre, pour le mica-schiste, l'évolution est très forte et comparable à celle d'un granite à biotite.

L'utilisation des 2 tests sur des roches très différentes permet donc d'une part, de caractériser les roches susceptibles de subir une évolution désagrégeante et d'autre part, de confirmer la condition nécessaire à ce type d'évolution, à savoir : la présence d'un mica trioctaédrique (du moins pour une évolution rapide).

Ainsi, ces expériences mettent donc nettement en évidence l'intervention de facteurs propres à la roche elle-même : c'est-à-dire la quantité de minéraux vulnérables, leur taille (grosseur du grain) et surtout leur mode de répartition à l'intérieur de la roche.

V. — RÔLE DE LA STRUCTURE DES ÉDIFICES SILICATÉS

L'étude expérimentale du comportement des roches que nous avons entreprise montre que les micas jouent un rôle déterminant dans ces processus de désagrégation. Toutefois, pour confirmer cette conclusion, des traitements ont été appliqués à des feldspaths ; nous avons ainsi étudié le comportement de deux cations compensateurs : le potassium et le calcium.



FIG. 7. — Taux de libération de K_2O suivant le type de roche (test avec $MgCl_2 N$)

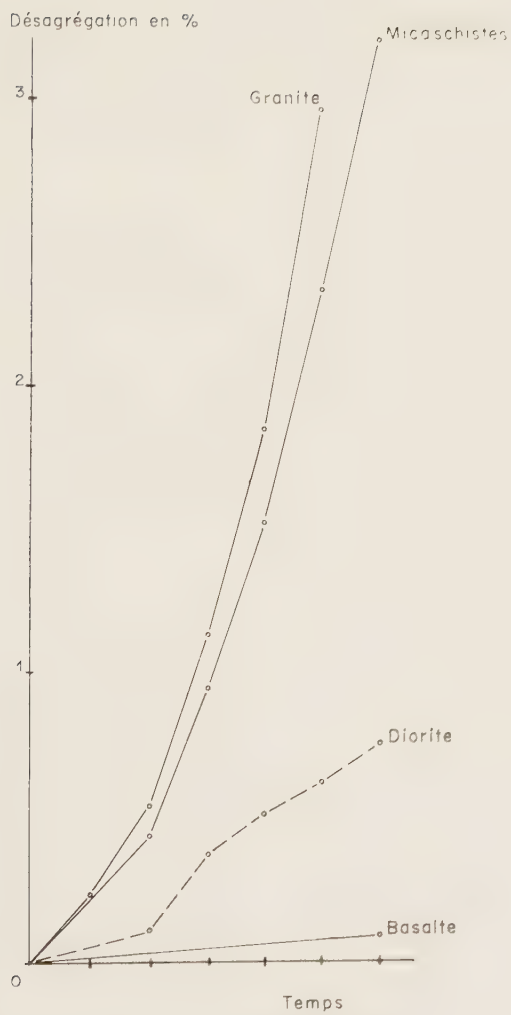


FIG. 7 bis. — Désagrégation obtenue

1. — *Expériences sur feldspath orthose*

Les expériences effectuées sur leptynite, roche ne contenant que du quartz et de l'orthose, nous ont déjà montré que le traitement par MgCl_2 N à chaud ne libère que des quantités de K_2O très faibles, voisines de 0,5 mg K_2O par litre (fig. 7).

Nous avons repris des essais similaires en appliquant un traitement au cobaltinitrite à des fragments ou des poudres d'orthose. On constate que la libération est quasi nulle. Par contre, il y a fixation du réactif à la surface du minéral. Nous retrouvons donc la notion de compétition entre le minéral et le réactif, que nous avons déjà définie précédemment : pour la biotite, il y a libération du potassium ; pour le feldspath, en revanche, la force de liaison à l'intérieur du réseau est plus forte que la force exercée par le réactif.

Il semble donc qu'il y ait une coupure nette dans les réactions des minéraux en ce qui concerne le potassium. Cette coupure est d'ailleurs justifiée par les différences fondamentales de structure : les micas sont des macrophyllites ayant une structure discontinue où, dans certaines conditions, un échange « forcé » peut être réalisé, alors que les feldspaths ont une structure continue tridimensionnelle, où l'échange est stéréochimiquement impossible.

Par contre, dans des minéraux à structure tridimensionnelle analogue, mais où la présence de larges canaux dans le réseau permet la libre circulation des cations, on observe des échanges possibles sans destruction de la structure, à la température ordinaire pour les zéolites, ou à des températures plus élevées pour des minéraux comme l'analcite $\text{AlSi}_2\text{O}_5\text{Na}$, H_2O ou la leucite $\text{AlSi}_2\text{O}_5\text{K}$ (BARRIER et HINDS, 1953 ; DEBRON, 1965).

2. — *Expériences sur plagioclases — Cas de l'extraction du calcium*

Afin de compléter la série d'extractions spécifiques portant sur les divers éléments constituant des roches, quelques expériences ont été menées sur le calcium, mais uniquement sur des minéraux à structure continue appartenant à la série des plagioclases. Les ions calcium occupent dans la structure une place similaire à celle des ions potassium dans les feldspaths alcalins. Néanmoins, un traitement à 80°C par une solution normale de NH_4Cl ou de KCl s'est révélé capable de libérer par une réaction d'échange une partie du calcium. Cette réaction s'est produite non seulement sur des minéraux pulvérisés où l'on pourrait suspecter un effet de broyage, mais également sur des fragments de granite. On arrive ainsi à extraire 75 et 25 mg de CaO lors des deux premiers traitements, mais la réaction d'échange se bloque lors des autres renouvellements contrairement aux traitements MgCl_2 effectués sur micas (fig. 8).

On doit supposer que les phénomènes d'échange peuvent alors se produire avec les premières couches du minéral, mais que la progression de la réaction n'est plus possible vers l'intérieur (MARSHALL, 1964). En tout cas, cette libération de calcium n'a pas été suffisante pour provoquer les effets sensibles de désagrégation ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Dans le cas de la diorite (fig. 7 a et b), la désagrégation est relativement plus importante que la libération de K_2O ne le laisse supposer ; la libération de CaO pourrait donc peut-être intervenir.

On constate donc que des minéraux peuvent avoir des réactions très différentes vis-à-vis des systèmes d'agression, réactions qui sont à relier directement à la structure.

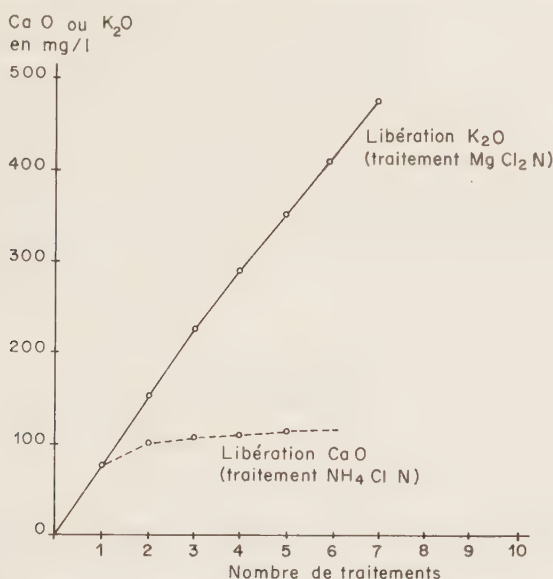


FIG. 8. — Libération comparée de K_2O et CaO pour le granite de Varennes

L'opposition apparaît particulièrement nette pour le potassium, entre les minéraux à structure continue tridimensionnelle comme les feldspaths et les minéraux à structure phylliteuse.

Dans le premier cas, le potassium ne sera libéré qu'au cours de réactions entraînant la destruction complète du réseau (ex. : hydrolyse).

Dans le deuxième cas, des réactions d'échange sont possibles, soit avec des réactifs gravimétriques spécifiques du potassium, soit avec des solutions plus ou moins chargées en cations (Na, Ca, Mg).

Chaque fois qu'une telle réaction d'échange pourra se produire et aussi se poursuivre dans le milieu naturel, elle sera donc à l'origine d'un intense effet de désagrégation des roches granitiques.

CONCLUSIONS SUR LA DÉSAGRÉGATION EXPÉRIMENTALE DU GRANITE

Les résultats les plus significatifs, qui découlent de cette première série d'expériences, se présentent de la façon suivante :

1° Pendant longtemps, on a opposé, pour expliquer l'évolution des roches à la surface du globe, des actions de type physique à des actions de type chimique en assignant à chacune d'elle des effets nettement différents : les premiers aboutissaient à une fragmentation des roches, tandis que les secondes étaient à l'origine de leur altération chimique.

En fait, nos expériences montrent que le problème est plus complexe et qu'il

faut plutôt, dans un certain nombre de cas, rapprocher les deux types de phénomènes au lieu de les opposer.

— Ainsi, une action chimique, ne serait-ce que la simple hydrolyse par l'eau peut provoquer un certain effet physique de désagrégation sur la roche, si par exemple le climat permet la cristallisation des sels libérés pendant une période de l'année.

— De même, un lessivage intense peut amener une certaine microdivision des cristallites et donc également un aminuement de type physique.

— Dans le même ordre d'idées, il est probable que lors du phénomène de « *salzsprengung* », l'effet mécanique constaté n'est pas seulement à relier à l'action des pressions de cristallisation des sels, mais également à une action chimique des solutions de ces sels, sur les micas, qui se développerait pendant la période humide des essais.

2° Mais pour que l'évolution chimique soit efficace *sur le plan physique*, il importe avant tout qu'elle ne soit pas globale, mais qu'elle porte uniquement sur certains éléments du réseau, en particulier sur ceux qui jouent un rôle de liaison entre les entités structurales caractérisant certains édifices (les phyllosilicates par exemple).

Ainsi, en extrayant le potassium interfoliaire des constituants micacés, par l'action de solutions salines, sodiques ou magnésiennes, on provoque son remplacement par des ions plus hydratables et on assure en même temps une insertion d'une ou deux couches d'eau, ce qui entraîne une variation de volume de 20 à 40 p. 100 de l'épaisseur du feuillet. Cette expansion va alors exercer une contrainte importante à l'intérieur même de la roche et être ainsi à l'origine de l'effet de désagrégation constaté sur les granites.

3° Il est important de noter, en outre, que cette évolution expérimentale conduit à un matériau désagrégé qui a la même granulométrie que celle de l'arène développée sur le même granite dans les conditions naturelles (ROBERT, 1966).

En plus de l'effet de désagrégation, nous avons eu en même temps, d'une part, une augmentation de la porosité et de la capacité pour l'eau des fragments de granite en voie de désagrégation, et d'autre part, nous avons noté une production de particules fines à forte capacité d'échange consécutive à l'ouverture et à la microdivision des micas.

Ainsi, une partie au moins des étapes qui, d'une roche massive, peuvent conduire dans le milieu naturel à la formation d'un sol, a été mise en évidence au cours de ce travail.

L'évolution que nous avons étudiée par voie expérimentale constitue en définitive un exemple particulièrement net où une action chimique limitée portant sur les micas a pour conséquence un effet mécanique intense. Sans exclure pour autant que des actions chimiques de ce type affectant spécifiquement les feldspaths (STRUILLON, 1969) ou d'autres minéraux puissent également amener la dislocation de la roche, il est incontestable que l'évolution des micas peut constituer un processus majeur de ce type de phénomène.

C'est ce qui nous conduira à aborder ultérieurement une étude expérimentale plus détaillée relative à l'évolution des micas et des édifices micacés.

SUMMARY

EXPERIMENTAL STUDY OF GRANITE DISINTEGRATION ⁽¹⁾

This study concerns the first stages in the evolution of granitic rocks, often consisting of a simple disintegration of the mineral constituents.

It appears that, in this regard, the direct influence of physical factors has been overestimated and that certain limited chemical activities may well have a far greater disintegrating effect.

The same thing occurs as when potassium is extracted from trioctahedric micas : the vermiculate-forming evolution which is accompanied by a swelling of the minerals in the heart of the rock causes intense and rapid disintegration of the granite.

ZUSAMMENFASSUNG

EXPERIMENTALE UNTERSUCHUNG DES ZERFALLS DES GRANITES ⁽²⁾

Diese Untersuchung bezieht sich auf die ersten Stufen der Evolution der granitischen Gesteine, die sich oft durch einen einfachen Zerfall der mineralischen Bestandteile anzeigen.

In dieser Beziehung scheint es, dass der direkte Einfluss der physikalischen Faktoren überschätzt wurde und dass gewisse begrenzte chemische Eingriffe imstande sind, viel grössere Zerfallswirkungen auszuüben.

Dies ist der Fall beim Ausscheiden des Kaliums aus dem dreioktaedrischen Glimmer : diese « vermiculitisante » Evolution, die durch eine Aufschwellung im Innern des Gesteines begleitet ist, verursacht einen intensiven und raschen Zerfall der Granite.

РЕЗЮМЕ

Экспериментальное изучение распада гранита

М. РОБЕР.

Данное изучение касается первых стадий эволюции гранитических пород, состоящих иногда только из рассыпания составных минералов.

Представляется, что в этом случае, прямое вмешательство физических факторов было несколько переоценено, и что некоторые ограниченные химические воздействия могут вызвать гораздо более сильные эффекты распада.

Это наблюдается, например, при экстракции калия из триоктаэдрических слюд : эта « вермикулитизирующая » эволюция, сопровождающаяся набуханием минералов внутри породы, вызывает интенсивное и быстрое распадение гранитов.

* Выдержки из докторской диссертации представленной на Научном факультете Парижского Университета 21-го Мая 1970.

⁽¹⁾ Extract from a thesis for a state doctorate submitted at the Faculté des Sciences of the University, of Paris, 21st. May, 1970.

⁽²⁾ Auszug aus einer These für den Staatsdokortitel, die am 21. Mai 1970 bei der pariser Wissenschafts-Fakultät unterbreitet wurde.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARRER R. M., HINDS L., 1953. Ion exchange in crystals of analcite and leucite. *J. chem. Soc.*, 1879-1888.
- BIROT P., 1947. Résultats de quelques expériences sur la désagrégation des roches cristallines. *C. R. Acad. Sci.*, **225**, 745-747.
- BLACKWELDER E., 1933. The insolation hypothesis of rock weathering. *Amer. J. Sci.*, **26**, 97-117.
- BRIAND J., 1968. Pressions de gonflement des argiles. Mesure et signification. *C. R. 3^e colloque de l'A. R. T. F. P.* (Pau, 1968), 577-613.
- CAILLÈRE S., BIROT P., HÉNIN S., 1954. Étude expérimentale du mécanisme de la désagrégation de quelques roches éruptives et métamorphiques. *5^e Conf. Intern. Sci. Sol*, Léopoldville, **2**, 18-22.
- CHARLOT G., 1966. *L'analyse qualitative et les réactions en solution*. Masson, Paris.
- COLLIER D., 1951. Contribution à l'étude de l'altération des granites. *Ass. Fr. Étude du Sol*, **23**, 1-12.
- COLLIER D., 1961. Mise au point sur les processus de l'altération des granites en pays tempérés. *Ann. agron.*, **12**, 273-331.
- DEB B. C., 1950. Estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. *J. Soil Sci.*, **1**, 212-220.
- DEBRON G., 1965. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, **88**, 69-96.
- DEJOU J., 1967. L'altération des granites à 2 micas du Massif de la-Pierre-qui-Vire (Morvan). *Ann. agron.*, **18**, 145-201.
- DEJOU J., PEDRO G., 1967. A propos des « arènes » dans les pays tempérés et de la présence de kaolinite au sein de la zone d'altération. *Bull. Ass. Fr. Étude du Sol*, **1**, 1-4.
- DEMOLON A., BASTISSE E.-M., 1936. Genèse des colloïdes argileux dans l'altération du granite en case lysimétrique. *Ann. agron.*, **6**, 803-811.
- DUFFAUT P., 1957. Sur la genèse des boules de certains granites. *C. R. Soc. Géol. Fr.*, **8**, 139.
- ESKOLA P., 1930. On the desintegration of Rapakivi. *Bull. Comm. Geol. Finl.*, n° 92, 96-105.
- GRIGGS D. T., 1936. The factor of fatigue in rock exfoliation. *J. Geol.*, **44**, 781-796.
- HÉNIN S., PEDRO G., 1957. Mise en évidence d'un effet de dislocation du granite à biotite par traitement à l'eau oxygénée. *C. R. Acad. Sci.*, **245**, 1451-1453.
- HÉNIN S., ROBERT M., 1964. Nouvelles observations sur le mécanisme de la désagrégation du granite. *C. R. Acad. Sci.*, **259**, 3577-3580.
- HÉNIN S., PEDRO G., ROBERT M., 1968. Considérations sur les notions de stabilité et d'instabilité des minéraux en fonction des conditions du milieu ; essai de classification des systèmes d'agression. *9th Intern. Congr. of Soil Sci. Trans.*, Adelaide, vol. III, pp. 9, 79-90.
- MAMY J., 1969. Nouvelles données sur les cinétiques d'échange du potassium interfeuillet des phlogopites. *C. R. Acad. Sci.*, **269**, 1151-1154.
- MARSHALL C. E., 1964. *The physical chemistry and mineralogy of soils*, vol. I : Soils materials. John Wiley and Sons Ed., New York, 388 p.
- OBERLIN A., HÉNIN S., PEDRO G., 1958. Recherches sur l'altération expérimentale du granite par épuisement continu à l'eau. *C. R. Acad. Sci.*, **246**, 2006-2008.
- PEDRO G., 1957. Nouvelles recherches sur l'influence des sels dans la désagrégation des roches. *C. R. Acad. Sci.*, **244**, 2822-2824.
- PEDRO G., 1959. Considérations sur une forme de l'altération des roches : l'arénisation. *C. R. Acad. Sci.*, **248**, 993-996.
- PEDRO G., 1960. Sur l'altération spontanée du granite en milieu naturel : résultats obtenus au bout de 30 ans dans l'expérience lysimétrique de Versailles. *C. R. Acad. Sci.*, **253**, 2242-2244.
- PEDRO G., 1964. Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. *Ann. agron.*, **2**, 3 et 4, 344 p.
- PEDRO G., 1966. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles. *C. R. Acad. Sci.*, **262** D, 1828-1831.
- POLYNOV B. B., 1937. *Cycle of weathering*. Murby Publ. co., Ed. London, 220 p.
- ROBERT M., 1966. Le processus d'arénisation des granites : nouvelles données expérimentales. *Comptes rendus 91^e Congrès*, Rennes, II, 153-161.
- ROBERT M., 1966. Sur la nature des processus de désagrégation, d'arénisation et d'altération chimique ; études expérimentales. *C. R. Acad. Sci.*, **262**, 1519-1522.

- SCOTT A. D., REED M. C., 1960. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron : I. Preliminary experiments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**, 191-194.
- SEDDOH F. K., 1969. *Les granites du Massif de Luzy* (Morvan méridional), *Pétrographie, Altérations*. Thèse 3^e cycle, Fac. Sci., Dijon, 138 p.
- STRUILLOU R., 1969. Prévision de l'influence des produits d'altération contenus dans les matériaux rocheux sur leur stabilité mécanique dans le temps. *Int. Clay. Conf. Proc.*, Tokyo, vol. 1, 805-816.
-

ANNEXE I

CARACTÉRISTIQUES DU GRANITE DE VARENNES

Il s'agit d'un granite à biotite à gros grain (granodiorite) recueilli dans la région de Theix ou Varennes (route de Boisséjour à Mauson, Puy-de-Dôme).

1. — *Composition chimique* (en p. 100 d'oxydes)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu	P ₂ O ₅
60,81	18,34	0,88	0,80	4,04	2,55	0,15	3,82	3,81	4,74	0,56	0,26

Densité : 2,73 ; Porosité : 0,2 %.

2. — *Composition minéralogique*

Analyse qualitative		Approche quantitative en %	
Minéraux présents		Au compteur par point	D'après les données de l'analyse du granite et de la biotite
Quartz		14	12,7
Biotite		16	21,6
Feldspaths {	Orthose	28	15,3
	Plagioclase	} 70	} 65
	(oligoclase)	42	49,7
(Apatite Zircon opaque)			0,40

ANNEXE 2

DESCRIPTION DES MÉTHODES UTILISÉES

Méthodes expérimentales

Ces méthodes sont très simples puisqu'elles utilisent essentiellement des réactifs chimiques.

1. *Traitements par des solutions salines.*

Par 500 cm³ ou 1 litre de solution à 80°C à la concentration indiquée dans le texte — en ballon de verre avec tube vertical pour le granite (cf. cliché 2).

2. *Traitements par des réactifs précipitants.*

Nous ne détaillerons que les 2 réactifs employés pour le potassium.

a) *Cobaltinitrite de Na* $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$.

— Préparation du réactif :

1° Une fiole de 500 cm³ ; 180 g NaNO_2 dans l'eau distillée.

2° Une fiole de 500 cm³ contenant 28,60 g CoNO_3 + 50 cm³ CH_3COOH cristallisable dans l'eau distillée ; le mélange 1/1 en volume doit se faire la veille de l'emploi pour permettre le dégagement de NO_2 et éventuellement la précipitation du K présent dans les réactifs.

— Emploi à l'abri de la lumière après filtration. Théoriquement 10 cm³ de réactif peuvent précipiter 0,02 g de K_2O sous forme de sels isomorphes de K et Na. Mais, dans toutes les expériences, le réactif était ajouté en excès par rapport au K_2O total présent dans le granite ou le mica en expérience ; durée du test 4 jours à $t \neq 20^\circ\text{C}$.

— Destruction du précipité de potassium formé après fixation du réactif ; le précipité au contact du granite ou du mica est détruit par 2 traitements successifs de 15 minutes par NaCl N à une température voisine de 100°C — dosage du potassium en milieu NaCl N au photomètre de flamme.

b) *Tétraphénylborate de sodium.*

— Les traitements ont été effectués selon les techniques mises au point par SCOTT *et al.* (1960-1962) ; traitements en milieu NaCl en évitant l'emploi de l'EDTA préconisé par les auteurs.

Pour 5 g de mica, utilisation de 250 cm³ de solution à chaque traitement (3 g de tétraphénylborate + 14 g NaCl).

Durée : 4 jours à $t \neq 20^\circ\text{C}$.

— Destruction du précipité et dosage — dissolution en milieu acétone en présence de NaCl (pour éviter la refixation du potassium).

Dosage au photomètre de flamme en milieu NaCl après évaporation de l'acétone.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉVOLUTION DES MICAS (BIOTITES)

I. — LES ASPECTS DU PROCESSUS DE VERMICULITISATION

M. ROBERT

*Laboratoire des Sols,
Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.
78 - Versailles*

RÉSUMÉ

L'étude porte sur les deux principaux aspects du processus de vermiculitisation des micas trioctaédriques.

Le premier se traduit par l'ouverture des feuillets et résulte d'un simple remplacement du potassium par des ions plus hydratables.

Le deuxième concerne des aspects complémentaires de cette ouverture : l'oxydation des cations octaédriques (fer ferreux). L'étude très fine de cette oxydation permet d'en préciser le mécanisme et d'établir les relations existant entre oxydation et ouverture. Elle permet en particulier de mettre en évidence des interactions essentielles entre la composition de la couche octaédrique des micas, leur constitution hydroxylique et la libération du potassium.

INTRODUCTION

Dans un article précédent ⁽¹⁾, nous avons fait ressortir l'importance particulière de l'évolution des micas dans le déclenchement du processus de désagrégation des granites. Afin de pousser plus avant l'analyse des phénomènes, nous avons été conduits à étudier plus spécialement au cours d'une deuxième étape, les processus d'altération de ces minéraux. Mais, nous considérerons alors ceux-ci d'après les

⁽¹⁾ Étude expérimentale de la désagrégation du granite. *Ann. agron.*, 1970, **21** (6), 777-817.

données que nous avons déjà obtenues, c'est-à-dire en tenant compte plus particulièrement du caractère spécifique ou global de l'action mise en jeu.

— Ainsi, l'évolution liée à une extraction spécifique du potassium qui aboutit à des minéraux voisins des vermiculites, nous amènera à envisager le problème de la vermiculitisation dans son ensemble. Au cours de l'analyse de ce problème, nous aurons d'ailleurs à préciser et à dissocier l'intervention du phénomène d'oxydation qui lui apparaît lié et que l'on a parfois pu considérer comme une des causes de la vermiculitisation.

— Mais, comme dans le milieu naturel, les actions sont rarement aussi spécifiques, nous aborderons également les problèmes posés par des actions plus globales et en particulier par les différents types de dégradation, tels que acidolyse, alcalinolyse, hydrolyse, ou intervention de complexants organiques qui peuvent affecter les constituants micacés dans le milieu naturel. Nous serons ainsi à même de dresser un schéma général de l'évolution des micas trioctaédriques ⁽¹⁾.

I. — ÉTUDE DU PROCESSUS DE VERMICULITISATION DES MICAS PAR EXTRACTION DU POTASSIUM

Nous avons choisi d'opérer sur des minéraux micacés purs, mais afin de permettre des recoupements aisés avec la première partie de ce travail, le mica de base utilisé dans toutes nos études sera la biotite extraite du granite de Varennes qui nous a servi précédemment. Au demeurant, pour mieux cerner les mécanismes mis en cause au cours des évolutions, nous serons également amenés d'une part à utiliser des micas trioctaédriques à très faible teneur en Fe^{2+} (phlogopite de Madagascar), et d'autre part, à établir quelques comparaisons, soit avec d'autres micas trioctaédriques (biotite de Mazataud riche en Fe^{2+} et contenant du fluor), soit des minéraux dioctaédriques dont nous avons vu dans la première partie qu'ils se prêtent mal à l'extraction du potassium (muscovite de Madagascar, illite du Puy).

Nous présentons dans le tableau 1 les analyses chimiques totales des micas soumis aux divers traitements et dans le tableau 2, les formules structurales calculées à partir de ces analyses en se basant sur la présence de 11 oxygènes dans le mica calciné.

A. — COMPORTEMENT DE LA BIOTITE DE VARENNES

Nous avons utilisé sur micas (0,5 - 1 mm), toute une série de composés qui s'étaient révélés aptes à extraire le potassium du granite : le cobaltinitrite de sodium (WHITE, 1959), le tétraphénylborate de sodium (SCOTT *et al.*, 1960) et des sels comme NaCl N ou $\text{MgCl}_2 \text{ N}$.

Dans un premier temps, nous suivrons l'extraction du potassium au fur et à mesure des expériences pour vérifier la progression de l'évolution. Nous essayerons ensuite de caractériser cette évolution par l'étude des transformations minéralogiques obtenues, avant de dresser un bilan complet à l'aide des formules structurales.

(1) Cette étude plus générale fera l'objet d'un 3^e article.

TABLEAU I
Analyses chimiques totales
(en p. 100 d'oxydes)

	Biotite de Varennés	Biotite de Mazataud	Phlogopite de Madagascar	Muscovite de Lubersac	Illite du Puy
SiO ₂	36,92	35,71	38,30	45,18	49,50
Al ₂ O ₃	14,69	21,24	17,42	36,26	21,19
TiO ₂	3,94	2,46	1,15	1,00	0,82
Fe ₂ O ₃	1,11	0,78	2,37	1,00	6,17
FeO	17,74	20,02	3,05	0,72	0,43
MgO	11,53	3,28	23,60	1,23	3,67
MnO	0,35	1,02	0,27	0,12	0,15
CaO	1,03	0,52	0,38	0,15	0,90
Na ₂ O	0,31	0,37	0,41	0,69	0,24
K ₂ O	8,55	9,10	9,80	10,35	7,35
Perte au feu (1 500°) ..	2,52	3,60	3,98	4,90	9,10
F ⁻	0,15	1,15	0,60	—	—
P ₂ O ₅	0,52	—	—	—	—

TABLEAU 2
Formules structurales des micas utilisés au cours des expériences

Biotite de Varennés	$\text{Ca}_{0,030}\text{K}_{0,927}\text{Na}_{0,045}[(\text{Al}_{0,102}\text{Ti}_{0,223}\text{Fe}^{3+}_{0,062})(\text{Fe}^{2+}_{1,119}\text{Mg}_{1,30}\text{Mn}_{0,022})](\text{Al}_{1,207}\text{Si}_{2,792})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Phlogopite de Madagascar	$\text{Ca}_{0,028}\text{K}_{0,878}\text{Na}_{0,055}[(\text{Al}_{0,126}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,177})(\text{Fe}^{2+}_{0,124}\text{Mg}_{2,468}\text{Mn}_{0,016})](\text{Al}_{1,312}\text{Si}_{2,688})\text{O}_{10}[(\text{OH})_{1,86}\text{F}_{0,14}]$
Biotite de Mazataud	$\text{Ca}_{0,042}\text{K}_{0,896}\text{Na}_{0,055}[(\text{Al}_{0,681}\text{Ti}_{0,143}\text{Fe}^{3+}_{0,041})(\text{Fe}^{2+}_{1,287}\text{Mg}_{0,377}\text{Mn}_{0,042})](\text{Al}_{1,247}\text{Si}_{2,753})\text{O}_{10}[(\text{OH})_{1,60}\text{F}_{0,40}]$
Muscovite de Lubersac	$\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,874}\text{Na}_{0,088}[(\text{Al}_{1,811}\text{Ti}_{0,028}\text{Fe}^{3+}_{0,049})(\text{Fe}^{2+}_{0,04}\text{Mg}_{0,121}\text{Mn}_{0,007})](\text{Al}_{1,013}\text{Si}_{2,987})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Illite du Puy	$\text{Ca}_{0,067}\text{K}_{0,66}\text{Na}_{0,03}[(\text{Al}_{1,236}\text{Ti}_{0,04}\text{Fe}^{3+}_{0,32})(\text{Fe}^{2+}_{0,025}\text{Mg}^{2+}_{0,284}\text{Mn}_{0,07})](\text{Al}_{0,519}\text{Si}_{3,481})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

1. Libération du potassium

a) Allure du processus.

Les solutions d'attaque ont été renouvelées dès que la quantité de K₂O extraite reste constante, ce qui correspond à une période de 4 à 5 jours. Nous avons reporté sur la figure 1 la quantité cumulée de K₂O (exprimée en p. 100 du K₂O total contenu dans le mica) en fonction du nombre de traitements.

L'examen des courbes obtenues fait alors ressortir qu'avec tous les réactifs, l'extraction du potassium est, au bout d'un temps plus ou moins long, quasi totale (K₂O restant dans le mica < 0,2 p. 100).

En revanche, il apparaît difficile de comparer les différentes courbes les unes aux autres, car chaque traitement met en cause à la fois le comportement du minéral, et l'agressivité du réactif.

Ainsi par exemple, le palier d'extraction est atteint beaucoup plus vite avec NaCl (1 à 2 jours) qu'avec $MgCl_2$ (4 à 5 jours) ; le choix d'une périodicité de 4 à 5 jours pour les renouvellements avantage donc ce dernier type de traitement.

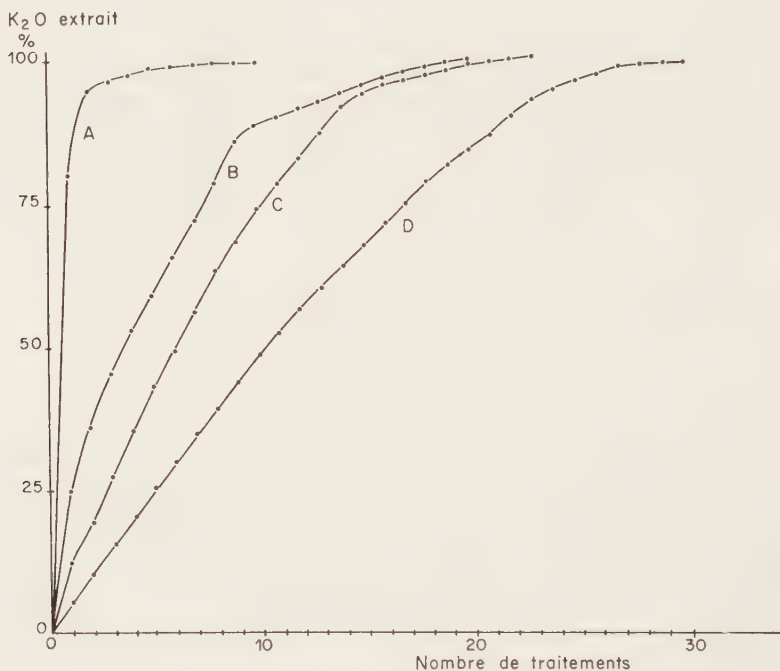


FIG. 1. — Libération du potassium sous l'influence de différents traitements

A — traitement au cobaltinitrite C — traitement par $MgCl_2$ N
 B — traitement au tétraphénylborate D — traitement par NaCl N

Il apparaît que l'insolubilisation du potassium sous forme de tétraphénylborate ou de cobaltinitrite, en accélère l'extraction. Ainsi, le cobaltinitrite, en un seul traitement permet d'extraire près de 75 p. 100 du potassium présent dans le minéral.

En ce qui concerne l'allure du processus de libération, on peut distinguer d'une façon nette 2 périodes : dans la première l'extraction se poursuit régulièrement jusqu'à 80 p. 100 du K_2O et semble dépendre du même rapport ($K/Na \approx 10^{-3}$) des ions en solution. Vers la fin du processus, le minéral plus ou moins évolué paraît plus sensible à la présence de potassium en solution ($K/Na \approx 10^{-4}$) et la vitesse de libération diminue.

Pour expliquer la progression de la réaction vers l'intérieur des feuillets, on ne peut pas en effet faire intervenir des équilibres simples et il semble que l'on doive invoquer à la fois une réaction d'échange d'ions et une microdiffusion.

C'est ce que confirme l'emploi de la méthode optique qui consiste à suivre en fonction du temps le déplacement de la frange d'hydratation des cations à l'intérieur

des cristaux (MEHMEL, 1938 ; WALKER, 1963 ; RAUSELL-COLOM *et al.*, 1965 ; WELLS et NORRISH, 1968). En reportant sur un graphique la distance parcourue en fonction de $\sqrt{t}$ on obtient en général une droite, ce qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion.

b) Principaux facteurs déterminant la réaction.

— A la suite de ces essais, on peut admettre que tous les cations divalents peuvent remplacer le potassium. Par contre, des expériences avec NH_4Cl montrent que les cations monovalents dont la taille avoisine ou dépasse celle de K, tels que NH_4 , Cs et Rb (WELLS et NORRISH, 1965) bloquent la réaction.

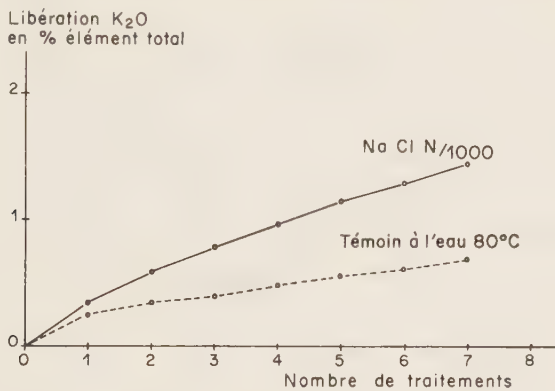


FIG. 2. — Rôle de la concentration en NaCl sur la libération du K_2O de la biotite

— D'un autre côté, nous avons, lors des études effectuées sur granite, mis en évidence l'importance du facteur concentration des solutions. C'est pourquoi, nous avons repris sur mica, certaines expériences en utilisant une concentration plus faible (de l'ordre de 10^{-3} N en Na) : la libération de K_2O n'a été que le double de celle provoquée par un traitement par de l'eau distillée (fig. 2). Il semble donc *qu'en dessous d'une certaine concentration de la solution, on ne puisse pratiquement plus parler d'un effet propre du sel.*

2. Transformation minéralogique

Simultanément, nous avons étudié l'évolution minéralogique : tous les produits obtenus avec les différents traitements montrent une évolution typique en vermiculite qui peut être caractérisée aussi bien par la diffraction des rayons X que par les analyses thermiques.

a) Étude en diffraction X.

Nous avons suivi l'évolution à l'aide d'un diffractomètre en étudiant les échantillons de mica présentant différents taux d'extraction du potassium (réalisés par l'action de NaCl N). On constate sur la figure 3 que, pour 15 p. 100 d'extraction du potassium, l'évolution est à peine décelable (apparition d'un petit pic à $12 \text{ \AA}$) ⁽¹⁾ ; par la suite à partir de 30 p. 100, ce pic commence à être net. A 45 p. 100,

⁽¹⁾ Si l'humidité est supérieure à 60 p. 100, le pic peut se trouver entre 12 et 14 $\text{\AA}$ ou même à 14 $\text{\AA}$ (VAN OLPHEN, 1964).

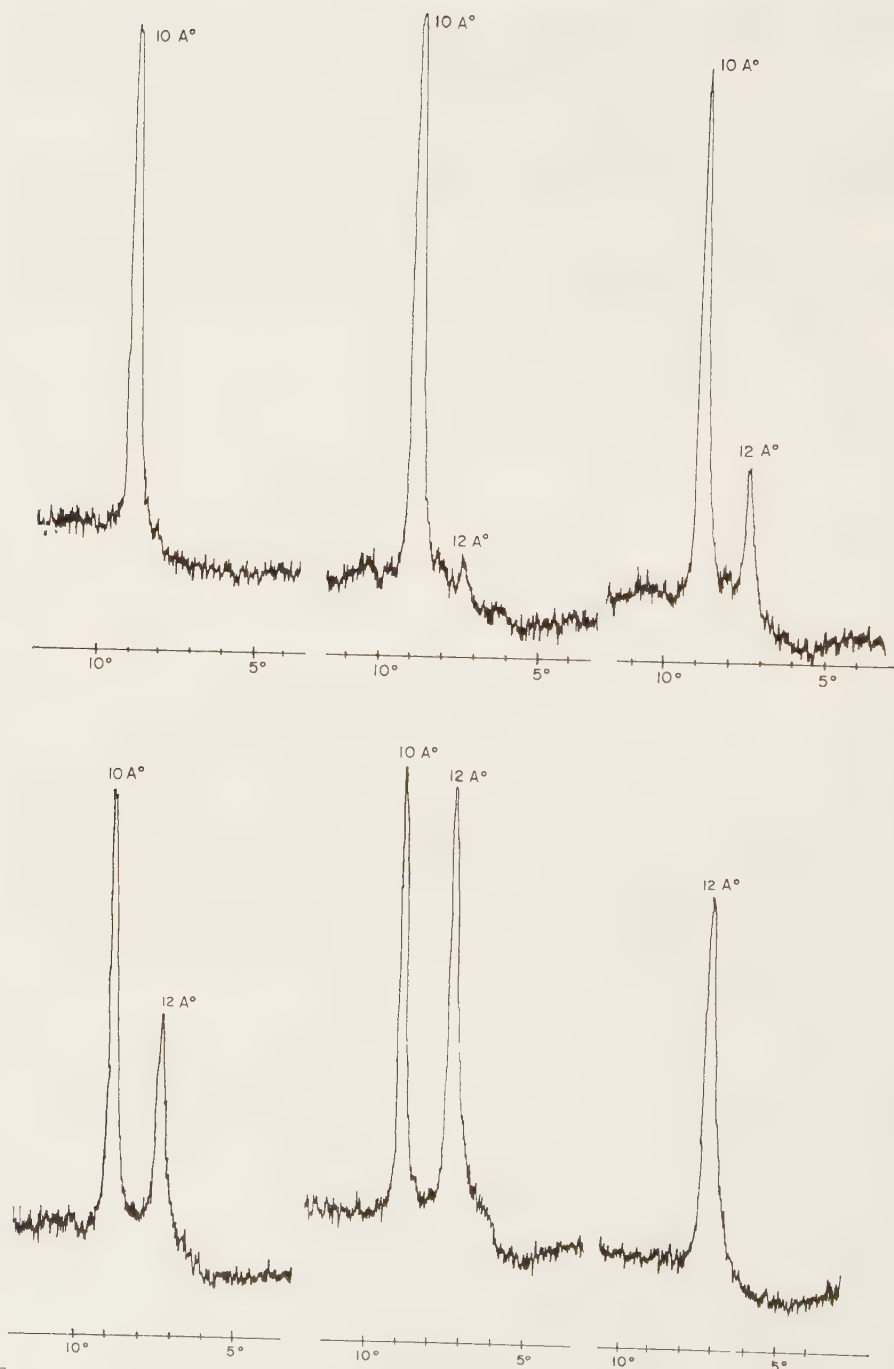


FIG. 3. — Variation de l'équidistance 001 en fonction de taux d'extraction du potassium croissant
 De gauche à droite et de haut en bas :
 0 p. 100 (biotite saine) ; 15 p. 100 ; 30 p. 100 ; 45 p. 100 ; 60 p. 100 ;
 100 p. 100 (vermiculite Na)

la réflexion à 10 Å est encore la plus développée, mais le rapport ira en s'inversant au-dessus de 60 p. 100 d'extraction ; pour un taux de 100 p. 100 d'extraction, on ne distingue plus qu'un seul pic à 12 Å.

Il est à noter qu'au cours de cette expérience nous n'avons jamais mis en évidence d'édifices interstratifiés, ni réguliers type hydrobiotite avec la succession de feuillets à 10 Å et à 12 Å qui donnerait des réflexions rationnelles à 22 Å-11 Å,... ni même irréguliers conduisant à des réflexions irrationnelles. Il semble donc que de tels interstratifiés ne se soient pas formés expérimentalement en présence de solutions à concentration trop élevée ; d'après RAUSSEL-COLOM *et al.* (1965), ils pourraient être engendrés lors de traitements réalisés avec des solutions beaucoup moins concentrées ($< 10^{-3}$ N).

Enfin, pour caractériser l'évolution globale des produits, nous reproduisons ci-contre (fig. 4), un enregistrement effectué sur la biotite traitée par $MgCl_2$. Les différentes réflexions (00l) sont particulièrement visibles : la raie (002) à 14,25 Å traduit la présence de 2 couches d'eau interfoliaire liée aux cations Mg ; la raie (004) à 7,14 Å relativement rare dans les vermiculites naturelles est ici très visible.

Ce minéral qui ne gonfle pas au glycérol voit par contre son écartement fondamental revenir à 10 Å par chauffage à 400°C : il a donc un comportement de vermiculite.

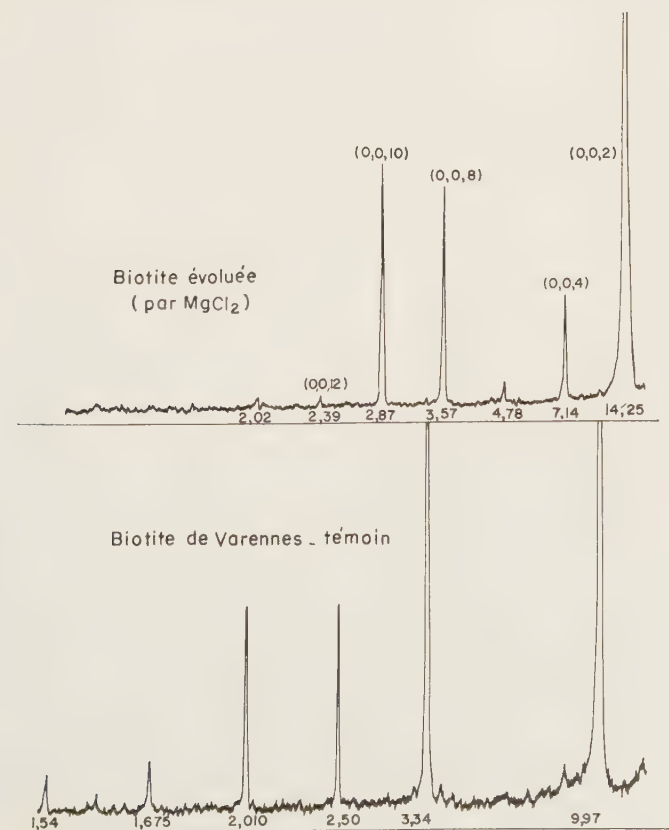


FIG. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X (biotite saine et biotite traitée par $MgCl_2$)

b) *Études thermiques.*

Nous avons caractérisé aussi par thermogravimétrie l'évolution finale obtenue sur la biotite de Varennes au cours des différents traitements : on peut en particulier noter sur la figure 5 l'importance des gains en eau d'hydratation, obtenus par rapport au mica initial.

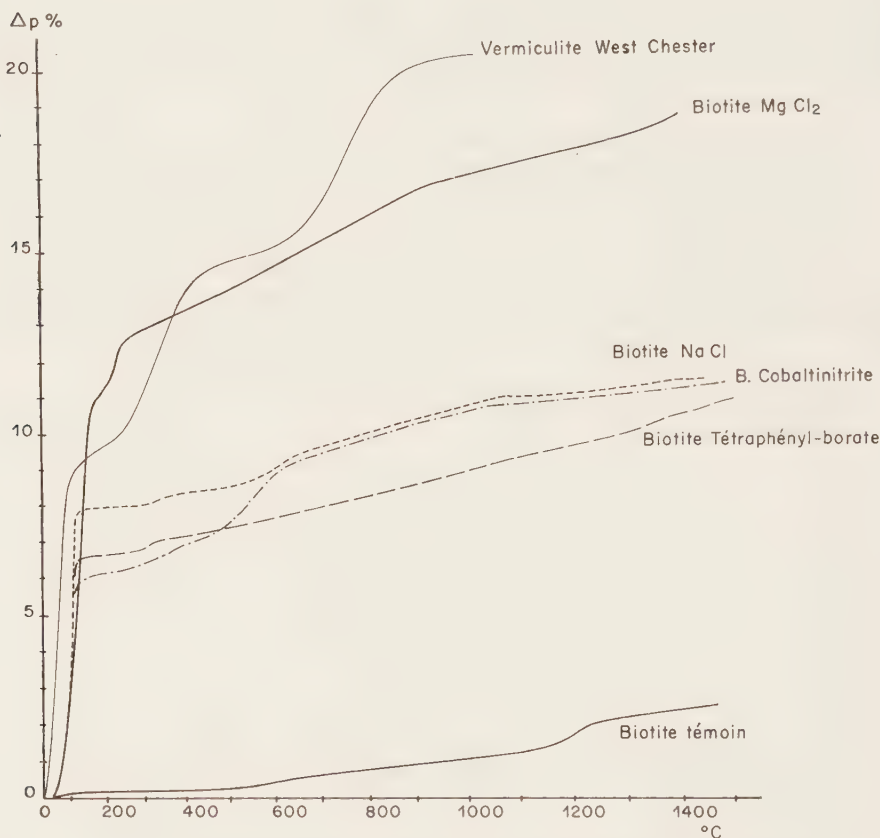


FIG. 5. — Caractérisation thermopondérale des différents produits expérimentaux

L'utilisation de l'analyse thermique différentielle vient confirmer cette évolution : la figure 6 représente 2 courbes caractéristiques des vermiculites expérimentales obtenues sous la forme Mg ou Na, par rapport au mica témoin.

On peut mettre ainsi en évidence entre 25°C et 300°C les pics endothermiques qui caractérisent le départ d'une ou deux couches d'eau interfoliaire.

De plus, sur toutes les courbes, il est à noter qu'à partir de 1000°C s'amorce le départ d'un pic endothermique qui serait net vers 1200°C. Ce pic qui apparaît comme étant caractéristique d'un matériel micacé de type trioctaédrique ($\text{Fe}^{2+} \text{Mg}^{2+}$) correspond au phénomène de déshydroxylation (TSVETKOV et VALYASKIKHINA, 1956).

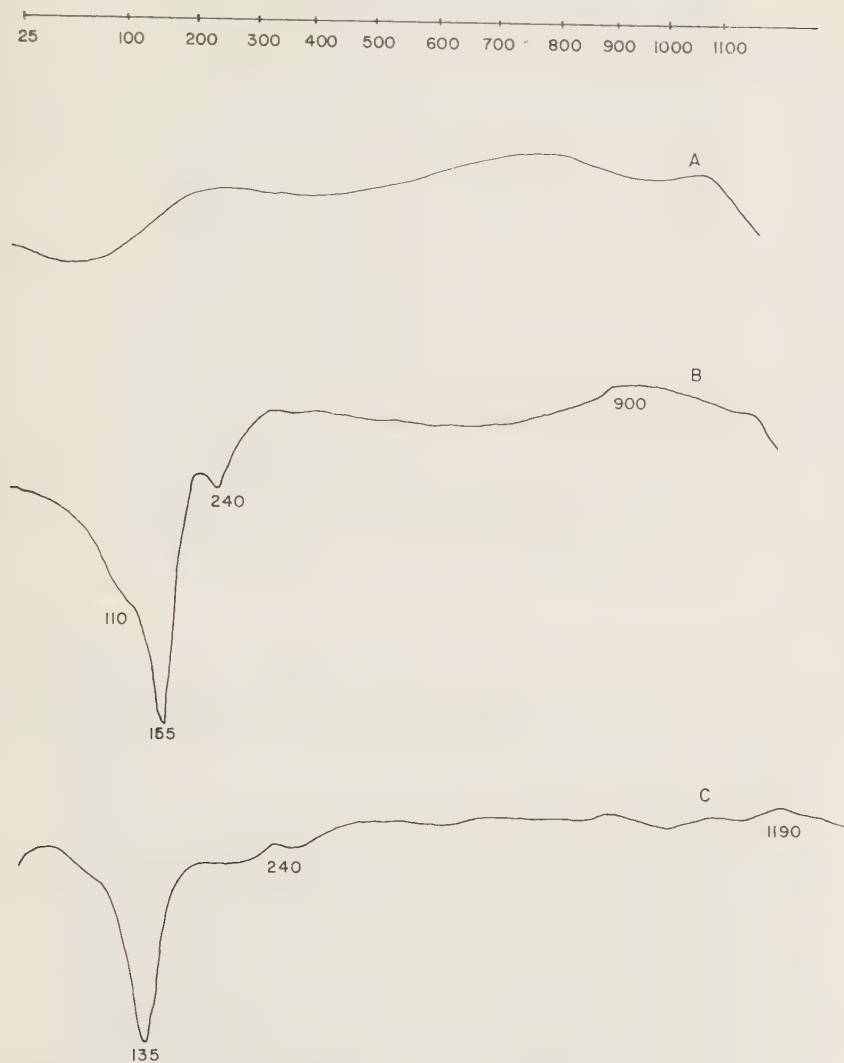


FIG. 6. — *Caractérisation par l'analyse thermique différentielle*

A — Biotite de Varennes

B — Biotite de Varennes traitée par $MgCl_2$ (vermiculite Mg)

C — Biotite de Varennes traitée par $NaCl$ (vermiculite Na)

c) *Évolution des faciès morphologiques.*

— Nous avons tout d'abord complété les études macroscopiques et microscopiques concernant le gonflement des micas ⁽¹⁾. Au microscope polarisant on peut constater une modification dans les teintes de polarisation (qui passent à des verts ou à des rouges violets) ; les indices de réfraction prennent alors les valeurs suivantes (tabl. 3) :

(1) Étude expérimentale de la désagrégation du granite.

TABLEAU 3

Variation de l'indice de réfraction ($n\beta = n\gamma$)

Échantillon de biotite	Biotite de Varennes	Traitée par NaCl	Traitée par $MgCl_2$	Traitée au cobaltinitrite	Vermiculite
Indice de réfraction	1,632	$< 1,632$	$1,570 < n < 1,590$	$n > 1,660$	1,54-1,57 E. V. SHANNON (1928)

On peut donc noter, pour les échantillons traités par des chlorures, que l'indice de réfraction tend ainsi à se rapprocher de celui des vermiculites naturelles ; toutefois il faut signaler la nette augmentation de l'indice de réfraction de l'échantillon traité au cobaltinitrite, augmentation probablement à relier à la forte oxydation du fer engendrée dans cet essai.

— Les études au microscope électronique classique (par transmission) se révèlent en général insuffisantes pour caractériser ce type de minéraux : d'une part, à cause de la petite taille exigée pour l'examen et d'autre part, du fait de l'absence de forme caractéristique développée suivant (001). La technique des répliques apporte une certaine amélioration ; mais elle ne met en évidence qu'une partie de la surface du minéral.



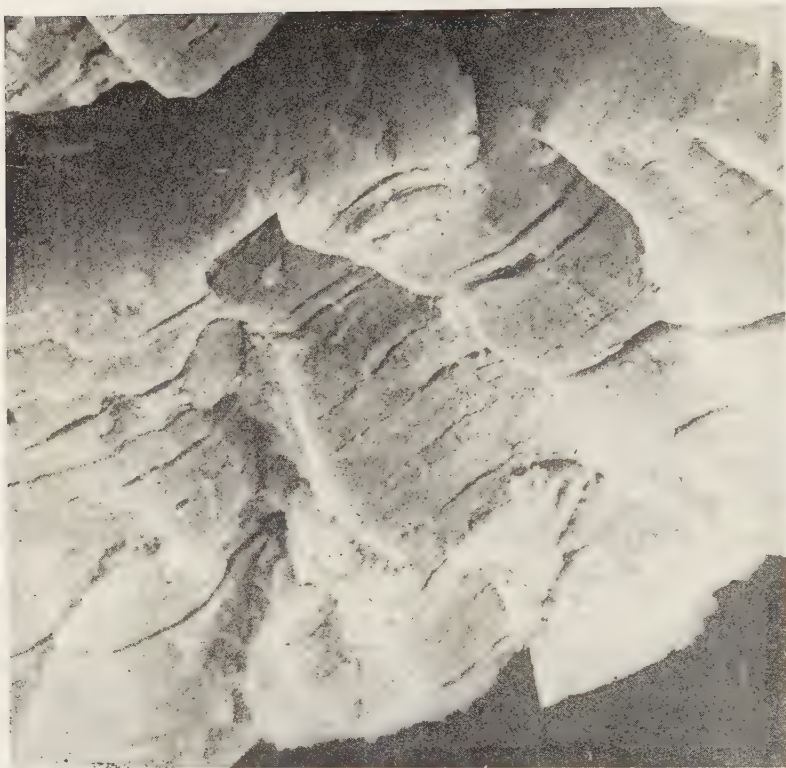
CLICHÉ 1. — Biotite de Varennes nature. Surface des feuillets avec une inclusion (grossissement 125)



CLICHÉ 2. — *Biotite de Varennes nature. Tranche de feuillet*
(grossissement 620)



CLICHÉ 3. — *Vermiculite obtenue par traitement $MgCl_2$*
(grossissement 120)



CLICHÉ 4. — *Vermiculite obtenue par traitement $MgCl_2$*
(grossissement $\times 150$)

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage s'est révélée, par contre, spécialement intéressante. En effet, ce type d'appareil qui permet sur un même échantillon d'utiliser des grossissements partant de 0 jusqu'à 40 000, présente également l'avantage par rapport au microscope électronique classique d'avoir une profondeur de champ considérable permettant d'examiner en particulier les empilements de feuillets.

Pour le mica non évolué, les feuillets, dont les bords sont nets, apparaissent empilés régulièrement (clichés 1 et 2). Lors de l'évolution en vermiculite, on distingue beaucoup moins aisément ces empilements et les bords apparaissent à la fois enroulés et gondolés (clichés 3 et 4). Cependant, aux grossissements utilisés, la surface des feuillets n'apparaît pas attaquée. (Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas ainsi lors de l'évolution en présence de traitements plus agressifs).

3. *Évolution cristallochimique*

Si on ne considère que les données des spectres X ou des analyses thermiques, tous les traitements paraissent conduire à une évolution similaire du type mica $\rightarrow$ vermiculite.

Il était cependant nécessaire, pour comprendre le mécanisme, de réaliser un bilan chimique précis de l'évolution et de comparer ce bilan à celui que l'on peut

établir pour les vermiculites naturelles. Les analyses chimiques totales (voir tabl. 4) ont été effectuées et nous donnons dans les tableaux 5 et 6, les formules structurales et le bilan des charges qui en découlent.

TABLEAU 4
Analyses chimiques en p. 100

	B ₁ Biotite de Varennes Témoin (0,5-1 mm) (a)	B ₂ Biotite traitée par NaCl (b)	B ₃ Biotite traitée par MgCl ₂ (c)	B ₄ Biotite traitée au tétra-phénylborate (d)	B ₅ Biotite traitée au cobaltinitrite (e)
SiO ₂	36,92	35,37	33,12	35,61	35,78
Al ₂ O ₃	14,69	13,76	13,05	14,43	13,37
Fe ₂ O ₃	1,11	11,60	9,67	8,24	18,37
FeO	17,74	7,71	8,50	10,00	1,68
TiO ₂	3,94	3,78	3,66	3,60	3,81
MgO	11,53	11,19	13,52	10,86	10,97
MnO	0,35	0,31	0,33	0,29	0,28
CaO ⁽¹⁾ ...	0,35	0,21	0,16	0,40	0,29
K ₂ O	8,55	0,04	0,06	0,13	0,06
Na ₂ O	0,31	4,40	0,15	4,70	4,40
H ₂ O _{1500°} ..	2,52	10,72	18,00	10,20	10,76
P ₂ O ₅	0,52	0,40	0,45	0,40	0,52
CaO ⁽²⁾ ...	0,68	0,52	0,60	0,52	0,69
Total	99,21	100,01	101,21	99,38	100,98
F ⁻	0,15	—	—	—	—
Apatite ...	1,20	0,91	1,04	0,91	1,20

⁽¹⁾ CaO vrai.

⁽²⁾ CaO sous forme de fluor apatite.

Ils ont été calculés en se basant sur une maille de mica contenant 11 oxygènes, donc sans tenir compte de l'eau et des hydroxyles. Il apparaît difficile en effet de réaliser un bilan suffisamment précis de ces OH par les seules analyses thermiques (FOSTER, 1960).

a) Bilan global.

En ce qui concerne les cations structuraux, si l'on effectue un bilan avant et après évolution, on peut dire que dans la limite des erreurs expérimentales et des conventions de calcul, le réseau n'a pas réellement été touché ⁽¹⁾. Par contre, l'évolution s'accompagne d'une oxydation très nette du fer ferreux. Cette oxydation apparaît comme étant très variable selon les réactifs utilisés : voisine de 40 p. 100 avec le tétra-phénylborate, de 50 p. 100 pour les traitements aux chlorures, elle atteint 90 p. 100 avec le cobaltinitrite.

⁽¹⁾ La seule variation qui puisse être décelée sur un tel bilan global porte sur une certaine extraction de cations octaédriques (Al-Mg) par le cobaltinitrite de sodium (qui avait un milieu plus acide). De plus on observe dans tous les cas une légère extraction de Si.

TABLEAU 5

Formules structurales des biotites avant et après évolution

(a) Biotite de Varennes	$\text{Ca}_{3,03}\text{K}_{0,827}\text{Na}_{0,015}[(\text{Al}_{0,102}\text{Ti}_{0,223}\text{Fe}^{3+}_{0,062})(\text{Fe}^{2+}_{1,119}\text{Mg}_{1,300}\text{Mn}_{0,02})]$ $(\text{Al}_{1,207}\text{Si}_{2,793})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
(b) Traitée NaCl	$\text{Ca}_{0,017}\text{K}_{0,003}\text{Na}_{0,661}[(\text{Al}_{0,004}\text{Ti}_{0,220}\text{Fe}^{3+}_{0,677})(\text{Fe}^{2+}_{0,499}\text{Mg}_{1,295}\text{Mn}_{0,02})]$ $(\text{Al}_{1,254}\text{Si}_{2,746})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
(c) Traitée MgCl_2	$\text{Mg}_{0,336}\text{Ca}_{0,013}\text{K}_{0,006}\text{Na}_{0,024}[(\text{Ti}_{0,226}\text{Fe}^{3+}_{0,591})(\text{Fe}^{2+}_{0,584}\text{Mg}_{1,322}\text{Mn}_{0,02})]$ $(\text{Fe}^{3+}_{0,007}\text{Al}_{1,266}\text{Si}_{2,727})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
(d) Traitée au tétraphénylborate	$\text{Ca}_{0,032}\text{K}_{0,013}\text{Na}_{0,724}[(\text{Al}_{0,092}\text{Ti}_{0,210}\text{Fe}^{3+}_{0,482})(\text{Fe}^{2+}_{0,649}\text{Mg}_{1,262}\text{Mn}_{0,018})]$ $(\text{Al}_{1,227}\text{Si}_{2,773})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
(e) Traitée au cobaltinitrite	$\text{Ca}_{0,023}\text{K}_{0,011}\text{Na}_{0,652}[(\text{Ti}_{0,22}\text{Fe}^{3+}_{0,981})(\text{Fe}^{2+}_{0,107}\text{Mg}_{1,217}\text{Mn}_{0,017})]$ $(\text{Fe}^{3+}_{0,072}\text{Al}_{1,207}\text{Si}_{2,728})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

TABLEAU 6

Bilan des charges

Échantillons	Biotite témoin (a)	Biotite NaCl (b)	Biotite MgCl_2 (c)	Biotite tétraphénylborate (d)	Biotite cobaltinitrite (e)
Déficit de charge tétraédrique..	— 1,20	— 1,25	— 1,27	— 1,23	— 1,27
Excès de charge octaédrique...	+ 0,26	0,54	0,53	+ 0,42	+ 0,56
Charge théorique du feuillet ...	+ 0,94	0,71	0,74	0,81	0,71
Charge des espaces interfoliaires	+ 0,93	0,70	0,73	0,80	+ 0,70
Abaissement de la charge interfoliaire	0	0,23	0,20	0,13	0,29
Abaissement de la charge correspondant théoriquement à l'oxydation observée.....	0	0,61	0,56	0,42	0,99

Mais les transformations les plus fondamentales ont porté sur les cations interfoliaires et c'est ainsi que le potassium entièrement libéré a été remplacé selon les traitements, soit par du sodium, soit par du magnésium. Point important toutefois : la teneur en cations montre un déficit correspondant à un abaissement de la charge interfoliaire. Celle-ci devient voisine de 0,70 pour Si_4O_{10} (tabl. 6) et se place de ce fait dans la zone des vermiculites classiques (FOSTER, 1960).

A l'aide de ces formules structurales, on peut d'ailleurs évaluer les valeurs théoriques de la capacité d'échange en les rapportant au poids moléculaire de la maille. Dans le tableau 7, nous avons reporté ces données en les comparant à des valeurs directement mesurées par échange. On constate que la charge, qui a une valeur de 182 méq. en K au départ (non échangeable) passe à des valeurs de 140 à 160 méq. de Na ou Mg (échangeables) dans les minéraux évolués. Ces valeurs sont assez caractéristiques pour des minéraux de type vermiculite et confirment l'abaissement de charge décelé au niveau des formules structurales.

TABLEAU 7

Valeurs des capacités d'échange en milliequivalents/100 g
(biotite de Varennes traitée par différents réactifs)

		B NaCl	B MgCl ₂	B Tétraphényl- borate	B Cobaltinitrite	Biotite de Varennes au départ (charge)
Valeurs théoriques calculées sur Si ₄ O ₁₀ (calciné)		153	157	167	151	K ₂ O 182 méq. calciné 186
Valeurs mesurées	Hydraté	149	134	139	116	
	Calciné 1 500°C	167	163	155	130	

b) Essai d'interprétation.

Avec le minéral utilisé, la biotite de Varennes riche en Fe²⁺, l'ouverture consécutive à l'échange des cations interfoliaires (processus de vermiculitisation) s'accompagne donc d'un abaissement de la charge interfoliaire. A ce sujet, il est intéressant de se référer à 2 hypothèses classiquement citées :

— BARSHAD (1948) pense que la vermiculitisation résulte d'un simple échange de cations interfoliaires : le remplacement doit donc se faire cation par cation ou charge pour charge.

— GRUNER (1934) au contraire laissait supposer une intervention de réactions d'oxydation dans le déclenchement même de la vermiculitisation : l'évolution serait en effet, produite sous l'action de l'oxydation du fer ferreux qui provoquerait l'expulsion concomitante du potassium.

Or, dans nos expériences, on s'aperçoit que si toute l'évolution a paru suivre le mécanisme supposé par BARSHAD, le résultat final sur le plan du bilan des charges n'est pas conforme à celui qu'on pourrait attendre dans ce cas.

Il serait tentant alors de faire intervenir la 2^e hypothèse. Mais on constate (tabl. 6) que si l'oxydation se répercutait complètement sur la charge, celle-ci serait de 0,50 pour un taux d'oxydation de 40 p. 100 (tétraphénylborate) et deviendrait nulle pour une oxydation à 90 p. 100 (cobaltinitrite). Or, ce n'est pas le cas. Il n'apparaît donc pas possible pour l'instant d'interpréter de tels résultats en se référant exclusivement soit à l'une soit à l'autre de ces 2 hypothèses et nous examinerons ce problème ultérieurement.

B. — VERMICULITISATION D'UN MICA-PHLOGOPITE

Étant donné l'importance qui peut être attribuée à l'oxydation du fer dans le processus de vermiculitisation, il nous a semblé nécessaire de compléter cette première étude à l'aide de quelques essais comparatifs effectués à partir d'un mica du

type phlogopite, c'est-à-dire pauvre en Fe^{2+} (FeO voisin de 3 p. 100). Les conditions expérimentales sont d'ailleurs celles que nous avons décrites précédemment ; nous avons repris de plus la même présentation des résultats.

I. — Libération du potassium

Nous avons reporté dans la figure 7, les courbes de libération obtenues avec NaCl N et le cobaltinitrite de Na : elles sont du même type que dans le cas de la biotite.

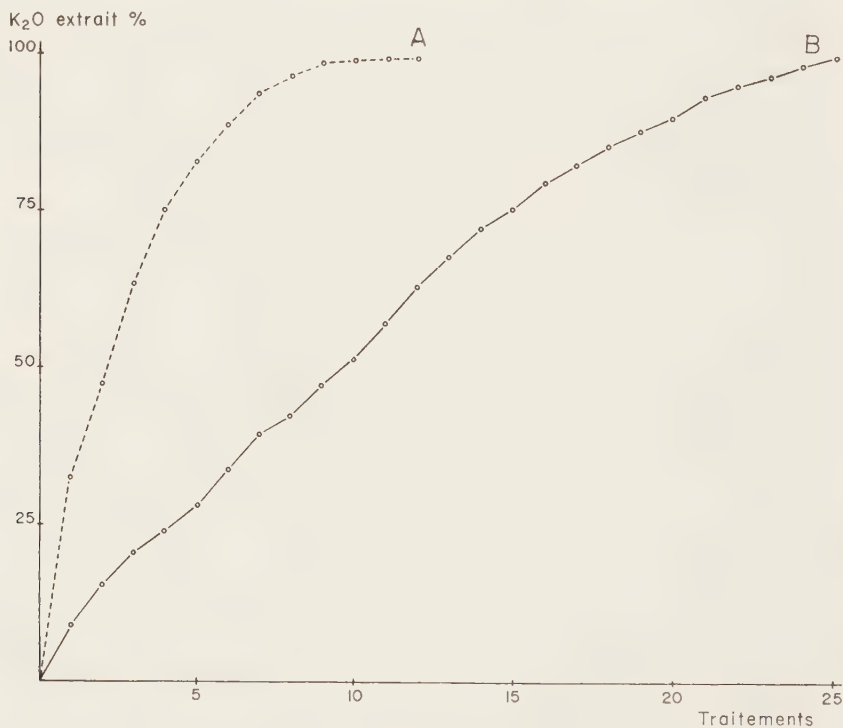


FIG. 7. — Extraction du potassium par différents traitements :

A — Cobaltinitrite de Na
B — NaCl N

La quantité de fer ferreux présent dans le minéral n'apparaît donc pas comme un facteur prépondérant quant au problème de la sortie du potassium.

Les réactifs utilisés conduisent ainsi tous les deux à une extraction quasi totale du K_2O .

2. — Étude minéralogique

— *Caractérisation à l'aide des rayons X.* Pour la biotite, nous avons utilisé des enregistrements de spectres effectués sur produits orientés, où les réflexions (001) sont particulièrement mises en évidence. L'utilisation de poudres avec la méthode photographique permet, par contre, un examen détaillé et complet du spectre. Nous avons reporté dans le tableau 8 le dépouillement de films concernant la phlogopite témoin, la phlogopite traitée au cobaltinitrite rendue Mg et en référence la vermiculite de West-Chester (WALKER, 1961).

TABLEAU 8
Spectres de rayons X

Phlogopite	Produit final	Vermiculite West Chester
		14,4 (TF) 002
10,06 (TF)	14,28 (F)	
	7,14	7,20 (tf) 004
4,59 (F)	4,59 (TF)	4,79 (tf) 006
3,91 (f)		4,60 (f) 020,110
3,66 (mf)		
	3,56 (f)	3,58 (m) 008
3,36 (F)		
3,14 (f)	3,16 (tf)	
	2,95 (tf)	
2,91 (mf)		
	2,86 (m)	2,87 (m)
	2,83 (f)	
2,69		
	2,65 (TF)	2,65 (m) 130,200
2,62 (TF)	2,59 (F)	2,59 (m) 132,204
	2,55 (F)	2,55 (m) 134,202
2,51 (f)		
2,44 (F)	2,43 (mF)	
	2,39 (F)	2,39 00,12
2,29 (f)		136,204
	2,22 (f)	2,21 (f) 138,206
2,18 (F)	2,19 (f)	
	2,07 (f)	2,08 (f) 138,201 0
		2,05 (f) 0 014
2,02 (mF)	2,02 (f)	2,01 (f) 208
1,91 (tf)		
1,86 (tf)	1,86 (tf)	1,83 (f)
1,79 (tf)	1,74 (mf)	1,74 (f) 2 014
1,70 (mF)	1,70 (mF)	
1,68 (mF)	1,68 (mF)	1,67 (f) 1 314,201 2
1,55 (TF)	1,55 (TF)	1,54 (F) 060

On constate pour les micas traités, que si toutes les réflexions (001) d'une vermiculite sont présentes, on retrouve également la plupart des raies ($h\ k\ l$) :

— en particulier une réflexion intense à 2,39 Å (et des raies moins intenses à 2,86-2,07 et 1,74 Å) ;

— et un triplet caractéristique à :

$$\left. \begin{array}{l} 2,65 \\ 2,59 \\ 2,55 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{à la place de la raie unique} \\ \text{à 2,62 de la phlogopite.} \end{array}$$

— En ce qui concerne les analyses thermiques, nous disposons avec la phlogopite d'un matériel expérimental plus abondant. Aussi nous avons essayé de saisir des étapes intermédiaires de l'évolution en procédant à une étude thermogravimétrique des différents produits obtenus. On s'aperçoit en examinant la figure 8, que

des extractions relativement faibles en potassium (17 p. 100 par exemple), se décèlent immédiatement par une augmentation de l'eau d'hydratation. Puis, au fur et à mesure que l'extraction du potassium progresse, on note que la teneur en eau d'hydratation liée aux cations interfoliaires continue de croître.

$\Delta P \%$

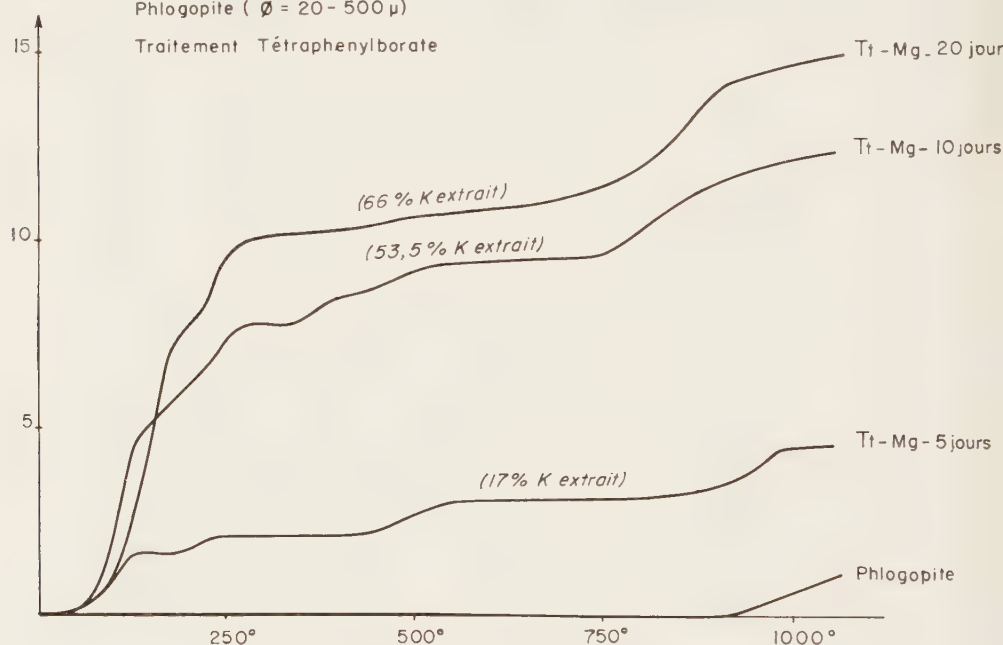


FIG. 8. — Caractérisation thermogravimétrique d'une phlogopite traitée au tétraphénylborate de sodium puis rendue magnésienne

La méthode thermopondérale est donc une méthode assez fine qui permet de déceler l'évolution des micas, par extraction du potassium, et de la suivre jusqu'à une transformation totale en vermiculite.

3. — Évolution cristallochimique

Nous avons reporté dans les tableaux 9, 10 et 11, l'analyse totale des phlogopites évoluées, les formules structurales qui peuvent en être déduites avec référence à la phlogopite de départ, et un tableau récapitulatif sur le bilan des charges au niveau de la maille. On constate comme lors de la vermiculitisation de la biotite, le maintien de l'intégralité des couches tétraédriques et octaédriques, et une certaine oxydation du fer ferreux. L'abaissement de la charge s'observe toujours, mais cette fois il est au moins égal et en général supérieur à celui qui pourrait être provoqué par l'oxydation. Il semble donc se passer autre chose sur le plan de la compensation des charges et différents auteurs (RAMAN et JACKSON, 1966 ; NEWMAN et BROWN, 1966 ; NEWMAN, 1967), ont suggéré, pour expliquer ce fait, la possibilité d'une augmentation des charges négatives au cours de la vermiculitisation, localisée au niveau de la couche anionique.

TABLEAU 9

Analyses chimiques totales

Échantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu	F-
Phlogopite nature.	38,30	17,42	1,15	2,37	3,05	23,60	0,27	0,38	0,41	9,80	3,98	0,60
Phlogopite (NaCl).	36,33	17,07	1,03	3,38	1,94	22,64	0,19	0,25	5,95	0,04	13,70	—
Phlogopite (cobalt- nitrite)	36,21	17,06	1,13	4,16	1,15	22,72	0,19	0,25	5,37	0,35	14,70	—

TABLEAU 10

Formules structurales de la phlogopite et des produits évolués

P Madagascar	$\text{Ca}_{0,028}\text{K}_{0,878}\text{Na}_{0,005}[(\text{Al}_{0,126}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,124})(\text{Fe}^{2+}_{0,177}\text{Mg}_{2,468}\text{Mn}_{0,016})]$ $(\text{Al}_{1,312}\text{Si}_{2,688})\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,86}\text{F}_{0,14})$
P NaCl	$\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,035}\text{Na}_{0,846}[(\text{Al}_{0,144}\text{Ti}_{0,008}\text{Fe}^{3+}_{0,189})(\text{Fe}^{2+}_{0,119}\text{Mg}_{2,479}\text{Mn}_{0,01})]$ $(\text{Al}_{1,332}\text{Si}_{2,668})\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,86}\text{F}_{0,14})$
P C	$\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,032}\text{Na}_{0,765}[(\text{Al}_{0,139}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,229})(\text{Fe}^{2+}_{0,07}\text{Mg}_{2,49}\text{Mn}_{0,01})]$ $(\text{Al}_{1,338}\text{Si}_{2,662})\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,86}\text{F}_{0,14})$

TABLEAU II

Bilan des charges

	Déficit tétraédrique	Excès de charge octaédrique	Charge du feuillet	Charge interfoliaire	Abaissement constaté	Abaissement théorique (oxydation)
P	— 1,312	+ 0,31	+ 1,00	+ 0,99	—	
P NaCl .	— 1,33	+ 0,43	+ 0,90	+ 0,90	0,09	0,08
P C	— 1,34	+ 0,50	+ 0,84	+ 0,84	0,15	0,11

Ces différents essais de vermiculitisation posent finalement un certain nombre de problèmes ayant trait en particulier aux relations entre l'oxydation et la vermiculitisation. Nous envisagerons ce problème essentiel dans une deuxième partie. Mais auparavant il nous a semblé nécessaire, étant donné la grande variété de composition des micas, d'essayer de caractériser le comportement de quelques échantillons de types différents.

C. — EXTENSION SOMMAIRE A D'AUTRES TYPES DE MICAS

Nous avons étudié jusqu'ici en détail l'évolution de deux micas trioctaédriques : une biotite et une phlogopite. Sans vouloir faire d'examen systématique, il était intéressant toutefois de tester d'autres micas et en particulier des édifices ayant une constitution cristallochimique différente.

Le réactif au cobaltinitrite de sodium apparaît comme étant le plus efficace : nous l'avons utilisé comme traitement de référence pour comparer l'aptitude des différents micas à céder leur K. Nous l'avons appliqué à une série de micas ou phylites de type mica dont les formules structurales sont données dans le tableau 2. Les réactions des différents minéraux vis-à-vis de ce test ont été reportées sur la figure 9. On voit immédiatement que la libération de K_2O (exprimée en p. 100 du K_2O total) est très différente :

— tout d'abord parmi les minéraux trioctaédriques, l'aptitude à libérer le potassium varie de 52 p. 100 pour la biotite de Mazataud, à plus de 95 p. 100 pour la phlogopite de Madagascar (ou pour la biotite de Varennes) ;

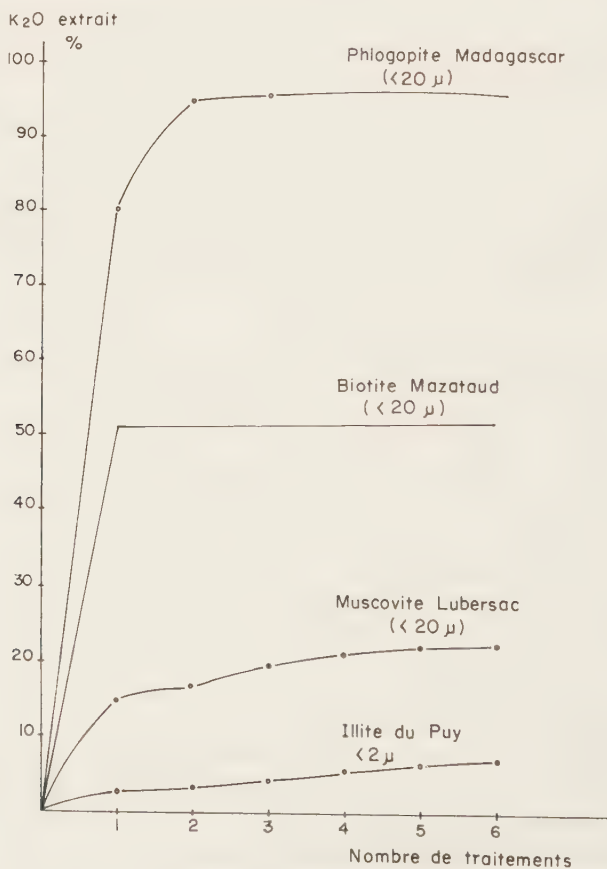


FIG. 9. — Test au cobaltinitrite appliqué à différents minéraux micacés

— les minéraux dioctaédriques se distinguent aisément des micas trioctaédriques, car leur réaction à ce test est très faible. Tout se passe comme si la sensibilité des minéraux dioctaédriques vis-à-vis du potassium en solution était beaucoup plus grande, ce qui se traduit par un blocage de la réaction beaucoup plus aisé que pour les micas trioctaédriques.

Ils se distinguent néanmoins entre eux et, par exemple, l'illite du Puy ($< 2 \mu$) cède moins facilement son potassium que la muscovite pourtant en cristaux de plus grande taille (fait constaté également par SCOTT, 1968).

Ce test nous conduit donc à un classement relatif des minéraux quant à leur aptitude à libérer leur potassium, donc à vermiculitiser. Mais, il s'avère fondamental de savoir à quoi correspond ce classement, et en particulier si on peut faire une corrélation avec la composition cristallochimique des micas.

BESSON *et al.* (1966) ont montré en utilisant ce test sur différents micas, que l'on ne pouvait pas faire de corrélation avec la composition tétraédrique et en particulier avec le taux de substitution de Si par Al.

Par contre, les premiers résultats des expériences que nous venons d'exposer, nous conduisent à établir une liaison très nette entre la constitution octaédrique des micas et leur aptitude à vermiculitiser.

Nous allons d'ailleurs être amenés à insister sur ces résultats en étudiant l'oxydation des micas.

CONCLUSION

A l'aide de ces données expérimentales nous nous contenterons maintenant, en guise de conclusion, de dégager un certain nombre d'éléments essentiels quant à la réalisation d'une telle évolution vermiculitisante, et de voir dans quelle mesure ils sont susceptibles d'intervenir dans le milieu naturel.

Un élément prépondérant a été mis en évidence par l'application du test au cobaltinitrite : chaque mica selon sa composition cristallochimique et tout particulièrement selon l'occupation de sa couche octaédrique, aura un comportement qui lui est propre et donc une aptitude à vermiculitiser qui est caractéristique.

C'est ainsi que les vermiculites trouvées en macrocristaux dans le milieu naturel proviendront essentiellement de phlogopites ou de biotites magnésiennes (FOSTER, 1963). Cela correspond bien d'ailleurs aux différentes évolutions naturelles évoquées par divers auteurs (LACROIX, 1940 ; WALKER, 1949 ; HÉNIN et CAILLÈRE, 1953 ; BASSETT, 1963 ; SMITH AITKEN, 1965).

Indépendamment de cette caractéristique plus ou moins favorable du mica de départ, l'élément déterminant de l'évolution concerne évidemment la nature des solutions d'attaque et surtout leur concentration en cations, qui peut seule être à l'origine de la mise en œuvre d'une réaction d'échange. Il est donc aisé d'imaginer un certain nombre de situations dans le milieu naturel où des concentrations en Mg, Ca, Na seront suffisantes pour provoquer une telle évolution.

— Ce sera par exemple le cas au contact des roches basiques ou ultrabasiques en évolution (serpentinisation) où l'on observera bien la formation de vermiculites (PULOU, 1962 ; FORESTIER, 1964 ; FORTUNE *et al.*, 1968). Notons d'ailleurs que la majorité des vermiculites inventoriées ont des cations Mg en positions interfoliaires.

— Le voisinage de roches riches en calcium ou la présence d'un milieu calcaire sera également très favorable car l'évolution pourra se produire par l'action par exemple de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. On peut citer à ce sujet l'évolution des minéraux argileux 2/1 obtenus dans ces conditions au sein du lœss (GLENN *et al.*, 1960).

— Par contre, si les solutions riches en sodium sont particulièrement abondantes dans le milieu naturel (milieu marin, lagunaire, ou continental endoréique), elles contiennent presque toujours du potassium en quantité suffisante pour bloquer une évolution vermiculitisante.

Au demeurant, si la vermiculitisation paraît résulter de réaction de type échange d'ions ou microdiffusion comme le pensait BARSHAD, elle s'accompagne toujours d'une oxydation, de telle sorte que les transformations globales obtenues portent non seulement sur les espaces interfoliaires, mais également sur la composition de la couche octaédrique et la constitution anionique des micas. Il s'avérerait donc indispensable, pour mieux comprendre les phénomènes de compensation des charges au niveau du feuillet, d'entreprendre une étude plus détaillée des phénomènes d'oxydation et de préciser exactement leur place dans le problème de la vermiculitisation des micas.

II. — OXYDATION SÉLECTIVE DES MICAS ET VERMICULITISATION

Les nombreux géologues ou minéralogistes qui se sont intéressés au comportement des micas dans la nature ont eu très vite leur attention attirée par les changements de couleur (mordorisation) qui accompagnent toujours ce type d'évolution. RINNE (1911-1924) a le premier dénommé « baueritisation » ce phénomène ; il l'a relié à l'oxydation du fer. Il a d'ailleurs réalisé cette réaction expérimentalement en chauffant les micas à forte température ($1\ 000^\circ\text{C}$). MEHMEI (1938), puis TSVEKOV (1956), ont par la suite confirmé les premiers résultats.

Nous nous sommes donc basés sur ces travaux pour préparer, dans un premier temps, des micas oxydés de constitution connue, notre but étant, dans un deuxième temps, de tester leur aptitude à l'ouverture.

A. — ÉTUDE DE L'OXYDATION DES BIOTITES PAR VOIE THERMIQUE, LEUR APTITUDE A L'OUVERTURE

1. — Étude globale de l'évolution

a) Préparation et constitution des biotites oxydées thermiquement.

Le chauffage a été réalisé au sein d'un four aéré (vitesse de chauffe $150^\circ\text{C}/\text{heure}$). Les essais ont porté sur 2 biotites riches en FeO (biotite de Mazataud 20,02 p. 100 ; biotite de Varennes 17,74 p. 100), mais dont la première contient du fluor (tabl. 12, lignes a et c).

Les variations de l'état d'oxydation du fer au cours du chauffage, ont été mesurées par des dosages de fer ferreux. Les résultats obtenus ont été reportés sur un graphique (fig. 10).

TABLEAU 12

Constitution des micas avant et après évolution ⁽¹⁾

Échantillons		Formules structurales
Biotite de Mazataud	État frais (a)	$\text{Ca}_{0,042}\text{K}_{0,898}\text{Na}_{0,055}[(\text{Al}_{0,681}\text{Ti}_{0,142}\text{Fe}^{3+}_{0,044})(\text{Fe}^{2+}_{1,287}\text{Mg}_{0,377}\text{Mn}_{0,04})](\text{Al}_{1,247}\text{Si}_{2,753})\text{O}_{10}[(\text{OH})_{1,60}\text{F}_{0,40}]$
	Après chauffage à 800°C (b)	$\text{Ca}_{0,042}\text{K}_{0,898}\text{Na}_{0,055}[(\text{Al}_{0,681}\text{Ti}_{0,142}\text{Fe}^{3+}_{1,09})(\text{Fe}^{2+}_{0,24}\text{Mg}_{0,377}\text{Mn}_{0,04})](\text{Al}_{1,247}\text{Si}_{2,753})\text{O}_{11,05}[(\text{OH})_{0,55}\text{F}_{0,40}]$
Biotite de Varennes	État frais (c)	$\text{Ca}_{0,03}\text{K}_{0,827}\text{Na}_{0,04}[(\text{Al}_{0,102}\text{Ti}_{0,223}\text{Fe}^{3+}_{0,06})(\text{Fe}^{2+}_{1,119}\text{Mg}_{1,30}\text{Mn}_{0,02})](\text{Al}_{1,207}\text{Si}_{2,793})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Après chauffage à 800°C (d)	$\text{Ca}_{0,03}\text{K}_{0,827}\text{Na}_{0,04}[(\text{Al}_{0,102}\text{Ti}_{0,223}\text{Fe}^{3+}_{1,179})(\text{Mg}_{1,30}\text{Mn}_{0,02})](\text{Al}_{1,207}\text{Si}_{2,793})\text{O}_{11,11}(\text{OH})_{0,89}$
	Après extraction du potassium (e) (traitem. NaCl)	$\text{Ca}_{0,017}\text{K}_{0,003}\text{Na}_{0,661}[(\text{Al}_{0,004}\text{Ti}_{0,220}\text{Fe}^{3+}_{0,677})(\text{Fe}^{2+}_{0,499}\text{Mg}_{1,295}\text{Mn}_{0,02})](\text{Al}_{1,254}\text{Si}_{2,746})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Après traitement NaCl et (f) traitement H_2O_2	$\text{Ca}_{0,017}\text{K}_{0,003}\text{Na}_{0,45}[(\text{Al}_{0,004}\text{Ti}_{0,220}\text{Fe}^{3+}_{1,10})(\text{Fe}^{2+}_{0,07}\text{Mg}_{1,295}\text{Mn}_{0,02})](\text{Al}_{1,254}\text{Si}_{2,746})\text{O}_{10,10}(\text{OH})_{1,80}$
	Échant. altéré dans le milieu (g) naturel (arène)	$\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,724}\text{Na}_{0,038}[(\text{Al}_{0,187}\text{Ti}_{0,229}\text{Fe}^{3+}_{0,460})(\text{Fe}^{2+}_{0,628}\text{Mg}_{1,112}\text{Mn}_{0,016})](\text{Al}_{1,173}\text{Si}_{2,827})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

⁽¹⁾ Formule structurale calculée au départ sur la base de 11 oxygènes dans le minéral calciné et en se référant à une couche tétraédrique inchangée pour les échantillons oxydés.

L'examen de ces données fait ressortir tout d'abord la relative stabilité thermique des ions Fe^{2+} , puisqu'il faut atteindre 600°C pour que l'oxydation se manifeste ; elle s'effectue alors très rapidement entre 600 et 800°C, mais si, à cette dernière température, elle est complète dans le cas de la biotite de Varennes, une partie du fer persiste encore à l'état ferreux jusqu'à 1 100°C dans l'échantillon de Mazataud. Au cours de cette évolution comme l'avait noté RINNE, la couleur des échantillons passe du noir au brun-rouge.

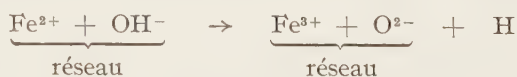
Les biotites chauffées à la température de 800°C ont été examinées aux rayons X. Il apparaît que la structure originelle est conservée avec simplement une légère contraction du réseau, en particulier du paramètre *b*, ce qui correspond à la présence d'une plus grande teneur en Fe^{III} au sein de la couche octaédrique (RADOSLOVICH, 1962). Parallèlement, les mesures d'indice de réfraction font apparaître une augmentation très nette de *n* (*n* passant de 1,632 à une valeur supérieure à 1,880). Ce fait est également en relation avec la constitution de la couche octaédrique (MULLER, 1966 ; RIMSAY, 1967).

Pour mieux caractériser les états successifs obtenus au cours du chauffage, nous avons utilisé en outre la thermogravimétrie et la spectroscopie infrarouge. En suivant sur des plaques de biotite (Mazataud par exemple) la modification du



FIG. 10. — Oxydation du fer ferreux au cours du chauffage

spectre dans la zone $3\,000\text{--}3\,800\text{ cm}^{-1}$, qui est celle des vibrations de valence des OH du réseau, en fonction de l'élévation de la température, nous avons pu vérifier que l'oxydation allait de pair avec une diminution de la teneur en hydroxyles (fig. 11), sans pour autant que les courbes thermopondérales fassent apparaître une perte de poids correspondant à un départ d'eau. De même, des expériences réalisées avec un chauffage *sous vide* ont pu montrer que l'oxydation n'était pas inhibée. La réaction qui se produit, semble donc s'établir indépendamment de l'oxygène de l'air et peut s'écrire sous la forme :



Le processus d'oxydation thermique des micas apparaît finalement comme un phénomène *interne* et se rapproche ainsi de celui qui peut affecter d'autres silicates hydroxylés comme les chlorites (ORCEL et RENAUD, 1941 ; BRINDLEY et YOEEL, 1953) ou encore les amphiboles (ADDISON et SHARP, 1962).

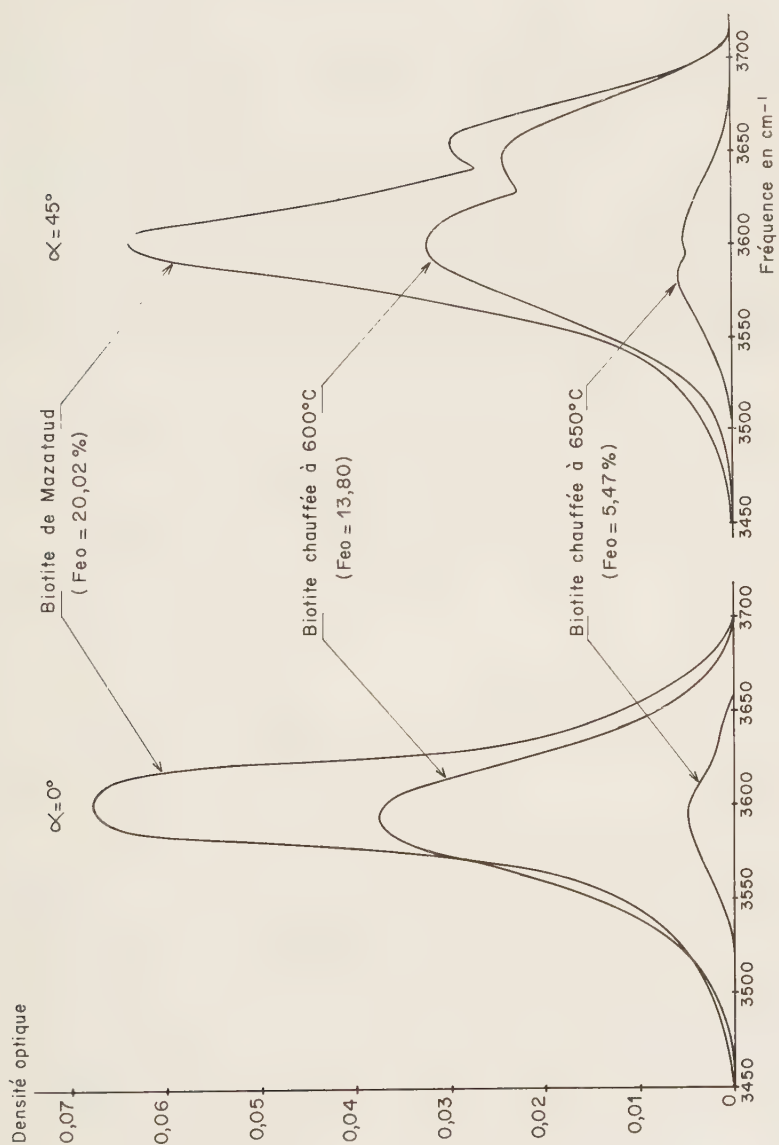


FIG. 11. — Modification du spectre d'absorption infrarouge de la biotite de Mazataud dans la zone 3 000-3 800 cm⁻¹, en fonction de l'élévation de température

Dans le cas de la biotite de Varennes, l'oxydation du fer ferreux obtenue est *totale* à 800°C de telle sorte que nous avons réellement la transformation : biotite → oxybiotite, celle-ci ayant la formule indiquée dans le tableau 12 (ligne *d*). Notons qu'il reste encore, à ce stade, les 0,89 OH qui n'ont pas été affectés au cours de l'oxydation du fer et qui partiront à la température habituelle de déshydroxylation des biotites soit entre 1 100 et 1 300°C.

En ce qui concerne la biotite de Mazataud, qui est en partie fluorée, le fait que tout le fer bivalent ne soit pas oxydé entre 800 et 1 000°C, alors qu'il reste des OH dans le réseau, nous amène à penser qu'il n'y aurait pas assez d'hydroxyles disponibles *au voisinage* d'un certain nombre d'ions Fe^{2+} de la couche octaédrique, pour que l'oxydation soit complète à cette température ; il est possible que le fluor soit localisé au sein de domaines bien délimités du réseau cristallin (cation Fe^{2+} au voisinage de 2 ions fluor). On aboutit alors nécessairement ici à une oxyfluor-biotite *partielle* (tabl. 12, ligne *b*) et ce n'est qu'au moment de la destruction de la structure, c'est-à-dire au-delà de 1 100°C, que l'oxydation du fer pourra être totale par suite de la pénétration de l'oxygène de l'air. Signalons en outre, que c'est également à cette température que le fluor s'échappe du résidu solide.

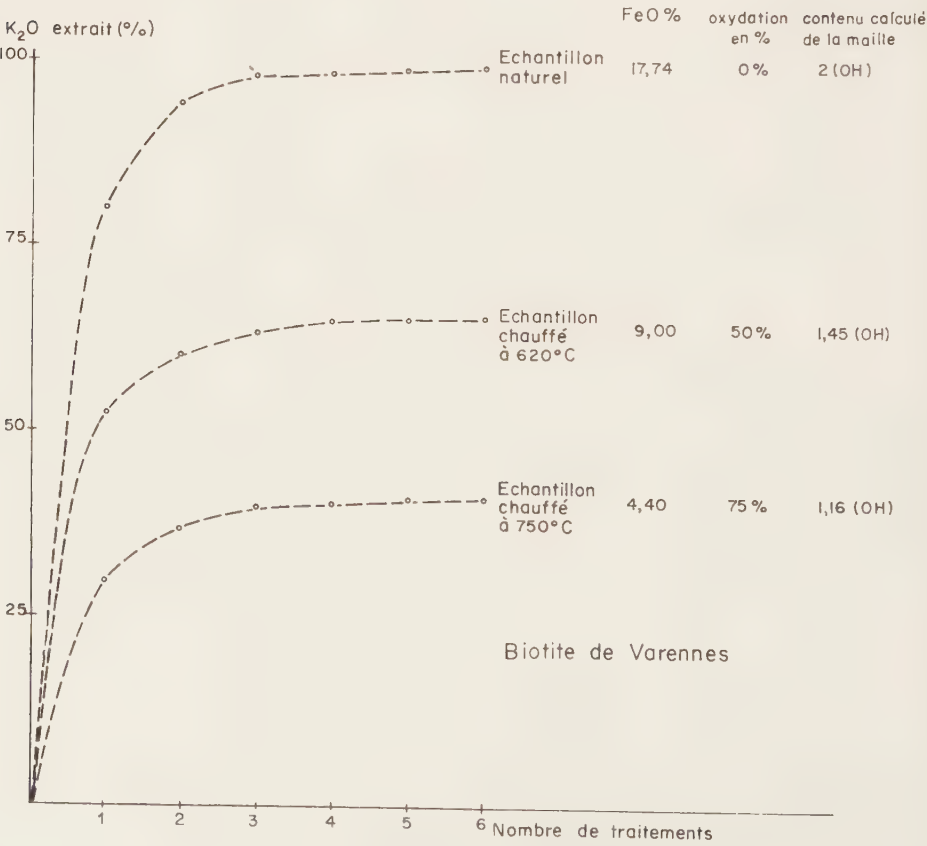


FIG. 12. — Test d'extraction du K₂O (cobaltinitrite de Na) appliqué à la biotite de Varennes et aux produits chauffés

Ainsi, ces expériences de chauffage (ROBERT et PEDRO, 1968) nous montrent qu'en application de la règle de PAULING, précisant que la compensation des charges doit s'effectuer dans le plus petit volume compatible avec la structure, l'oxydation du fer ferreux des micas se produit exclusivement par voie *interne* et se traduit par un départ plus ou moins important d'hydrogène, sans modification fondamentale de la structure phylliteuse. De ce fait, en choisissant convenablement les échantillons d'une part, et les conditions expérimentales d'autre part, il a été possible de préparer artificiellement des micas à des taux d'oxydation variés et d'étudier leur comportement vis-à-vis des tests classiques d'ouverture.

b) *Aptitude des micas oxydés à l'ouverture.*

A cet effet, nous avons utilisé le test au cobaltinitrite ; les résultats obtenus ont été reportés essentiellement sous forme graphique (fig. 12 et 13).

De l'examen de ces courbes, il ressort immédiatement que dans les échantillons fortement oxydés, le potassium est extrait moins facilement que dans les micas normaux (fig. 12). Ce comportement est en relation directe avec l'oxydation : ainsi les produits partiellement oxydés et contenant de ce fait un taux encore notable d'ions hydroxyle font apparaître une réaction intermédiaire.

La biotite de Mazataud qui contient une certaine quantité de fluor montre, après qu'elle ait subi un chauffage, une réaction quasi nulle et tout à fait comparable à celle qu'on obtiendrait avec une muscovite (fig. 13).

Ainsi, contrairement à ce que l'on aurait pu imaginer au départ en se référant à l'hypothèse de GRÜNER, l'oxydation, lorsqu'elle est compensée au niveau des hydroxyles, ne se traduit pas par une extraction plus aisée du potassium ; on constate même l'effet inverse (ROBERT et PEDRO, 1968).

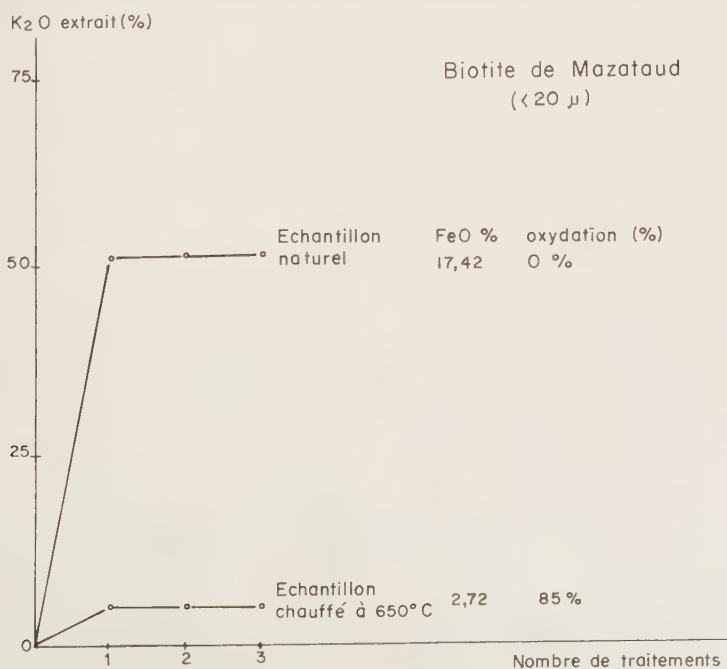


FIG. 13. — Test d'extraction du K_2O appliqué à la biotite de Mazataud et à l'oxybiotite

Par contre, l'ensemble des données expérimentales converge pour montrer que l'absence de protons, soit consécutive à leur disparition au cours d'une réaction d'oxydation produite par chauffage, soit du fait que les OH sont naturellement remplacés par du fluor, aboutit à conférer aux édifices micacés une plus grande résistance vis-à-vis de la vermiculitisation.

Ainsi, l'hypothèse de BASSETT (1960), concernant le rôle de répulsion joué directement par les protons des OH sur le potassium situé dans les cavités hexagonales, se trouve nettement confirmée, tout au moins dans un premier temps, si l'on considère le contenu global en protons.

Nous allons étudier ces phénomènes plus en détail :

2. — Essai d'interprétation à l'aide de la spectroscopie infrarouge

a) Contenu hydroxylique des micas et ses relations avec la constitution cristallochimique.

Les nombreux travaux réalisés par TSUBOI (1950), SERRATOSA et BRADLEY (1958), et enfin BASSETT (1960) montrent qu'il existe deux types d'hydroxyles (fig. 14).

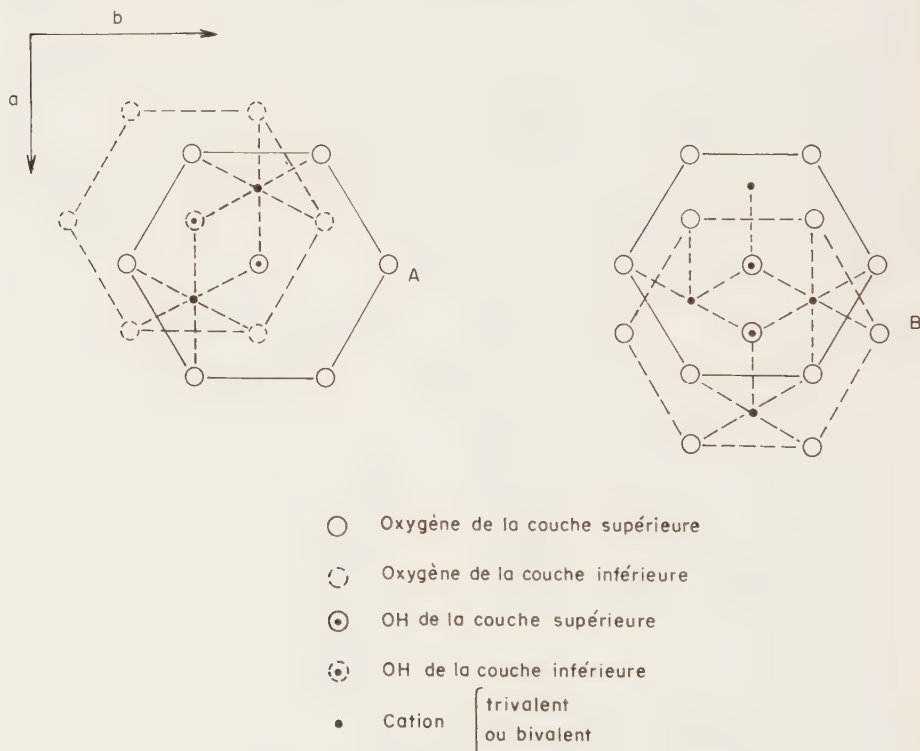


FIG. 14. — Type d'occupation octaédrique

A — mica dioctaédrique
 B — mica trioctaédrique

— Dans les micas trioctaédriques de type phlogopite, où toutes les cavités sont occupées par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}), les groupements O—H sont orientés perpendiculairement au plan des feuillets et donc dirigés sensiblement selon l'axe C

(ils s'en écartent en réalité d'une dizaine de degrés (VEDDER, 1964)). L'examen par spectroscopie infrarouge de ces hydroxyles donne des bandes d'absorption situées entre 3 660 et 3 720 cm^{-1} ; ces bandes sont dichroïques, leur intensité variant lorsqu'on fait tourner le monocristal autour d'un axe perpendiculaire à la direction du faisceau incident.

Ces hydroxyles qui ont leur proton dirigé vers le centre des cavités hexagonales peuvent exercer, selon BASSETT (1960), un effet de répulsion sur les ions potassium situés à l'aplomb de ces cavités.

Lorsque le fluor remplace le groupement O—H, cet effet de répulsion n'existe plus.

— En revanche, dans les micas dioctaédriques comme la muscovite, où l'occupation octaédrique par des cations trivalents n'est que de 2 octaèdres sur 3, les hydroxyles font un angle de $\pm 16^\circ$ avec le plan *ab* (VEDDER et McDONALD, 1963), et sont probablement dirigés vers la cavité octaédrique inoccupée; ces hydroxyles donnent des bandes d'absorption infrarouge, qui ne sont pas dichroïques, et qui sont situées à des fréquences plus basses ($< 3\,630\text{ cm}^{-1}$). Dans une telle structure, le proton n'aura plus le même effet de répulsion sur le potassium.

Un tel classement des hydroxyles en deux types suivant qu'ils sont « dressés » ou « couchés » sur le plan *ab* est déjà intéressant; mais si dans une phlogopite on peut rencontrer 100 p. 100 d'hydroxyles « dressés » et dans une muscovite 100 p. 100 d'hydroxyles « couchés », les biotites, qui sont à la base de notre étude, représentent justement le cas intermédiaire.

Il était donc nécessaire de préciser plus en détail les relations pouvant exister entre l'orientation des hydroxyles et la composition cristallogénétique.

TABLEAU 13

Schéma d'attribution des bandes infrarouge des micas trioctaédriques
(3 500-3 700 cm^{-1})

Bandes	Types d'hydroxyles	Occupations supposées	Notation	Fréquence de vibration (cm^{-1})	Type structural
Bande N (normale)	OH dont les sites octaédriques les plus proches sont occupés par des cations divalents	Mg Mg Mg	Na	3 712	Phlogopite
		Mg Mg Fe ²⁺	Nb	3 696	
		Mg Fe ²⁺ Fe ²⁺	Nc	3 680	
		Fe ²⁺ Fe ²⁺ Fe ²⁺	Nd	3 664	
Bande I (impuretés)	OH dont un des sites octaédriques les plus proches est un cation trivalent Fe ³⁺ ou Al ³⁺	Mg Mg R ³⁺	IA	3 668	Biotites
		Mg Fe ²⁺ R ³⁺	IB	3 652	
		Fe ²⁺ Fe ²⁺ R ³⁺	IC	3 636	
Bande V (vacances)	OH situés près d'un site octaédrique inoccupé	R ²⁺ R ²⁺ V	VA	~ 3 625	{ Structures dioctaédriques
		R ²⁺ R ³⁺ V	VB	~ 3 600	
		R ³⁺ R ³⁺ V	VC	~ 3 560	

Remarquons tout d'abord que, si le taux de substitution tétraédrique peut intervenir (plus d'ailleurs, semble-t-il, sur la largeur des bandes que sur leur position) ainsi que le champ exercé par le potassium (nous aurons d'ailleurs à en tenir compte lors de l'ouverture des micas), l'influence essentielle est liée à la composition de la couche octaédrique.

À l'heure actuelle, plusieurs auteurs (VEDDER, 1964 ; FARMER *et al.*, 1967 ; WILKINS, 1967) ont tendance à décomposer le spectre infrarouge en bandes attribuées à un environnement octaédrique précis (tabl. 13).

Ainsi, dans une structure trioctaédrique, le remplacement isomorphique de Mg par Fe^{2+} ou de Fe^{2+} par Fe^{3+} , provoque un abaissement de la fréquence de vibration des hydroxyles (1 Fe^{2+} provoque un abaissement de 16 cm^{-1}). Il en sera de même lors de la création de sites libres.

Cette diminution de la fréquence Y de vibration se traduit par une diminution de la force de liaison O—H de l'hydroxyle correspondant ; c'est ce que montre la formule classique :

$$Y = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\bar{K}}{\mu}} \text{ où Y est liée à la constante de rappel K.}$$

(μ = masse réduite du système oscillant).

b) *Interprétation du comportement des biotites et des oxybiotites.*

Micas sains.

Le comportement de la muscovite (majorité d'OH couchés) et de la phlogopite (majorité d'OH dressés) est en accord avec l'hypothèse de BASSETT. Celui des 2 biotites ne peut être interprété sur cette base qu'à partir de données plus précises. Nous avons donc enregistré les spectres infrarouge de ces 2 micas dans la zone $2\,800\text{ cm}^{-1}$, $3\,800\text{ cm}^{-1}$ (fig. 15 et 16 : Mazataud sur un monocristal en plaquette ; Varennes sur de petits cristaux ⁽¹⁾).

On distingue ainsi 4 bandes nettement résolues pour la biotite de Varennes et 2 pour la biotite de Mazataud.

Connaissant la formule structurale de ces minéraux, on peut alors les interpréter en se référant au schéma de VEDDER (indiqué dans le tableau 13) : c'est ce que nous avons fait dans le tableau 14.

En complément à ces données qualitatives, des mesures quantitatives ont été effectuées sur ces 2 micas, et on peut préciser ici la proportion relative entre les OH dressés et couchés (détermination ROUXHET). Les résultats sont reportés dans le tableau 15.

Ces données montrent que la différence de comportement observée quant à l'aptitude des 2 biotites saines à libérer le potassium peut être rattachée à la teneur en hydroxyles dressés.

Micas oxydés par voie thermique.

Si le comportement des micas sains se justifie dans l'ensemble à partir de l'hypothèse de BASSETT, il est plus difficile d'interpréter les modifications obtenues lors du chauffage de ces biotites, et en particulier la diminution de l'aptitude à leur ouverture.

(¹) Petits cristaux orientés légèrement pressés avec du KBr, entre deux cubes d'acier.

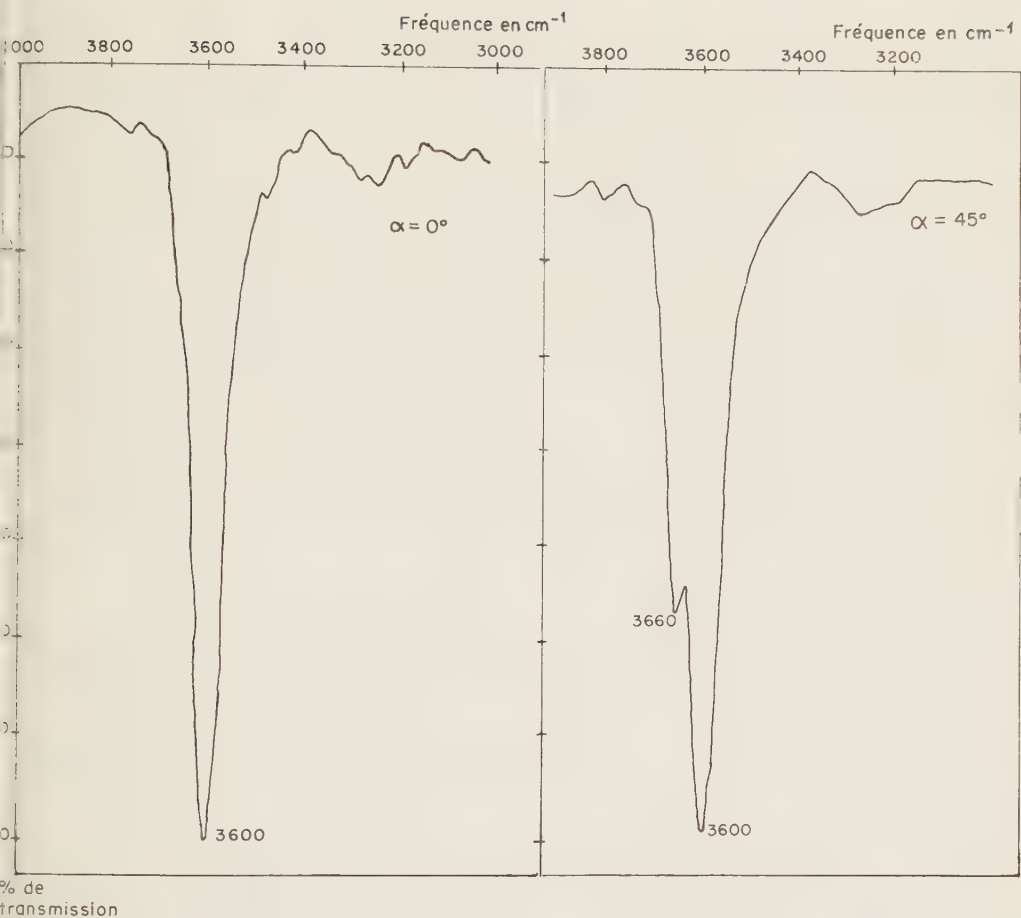


FIG. 15. — Spectre infrarouge de la biotite de Mazataud

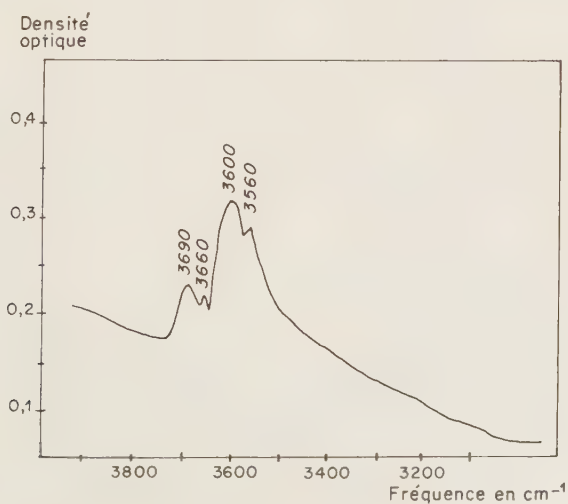


FIG. 16. — Spectre infrarouge de la biotite de Varennes

TABLEAU 14

Relation entre les données infrarouge et l'occupation octaédrique des 2 biotites

Minéral et composition de la couche octaédrique	Fréquences de vibration	Occupation octaédrique la plus probable
Biotite de Varennes	3 690 cm ⁻¹	ou { Mg Mg Fe ²⁺
	3 660 cm ⁻¹	Mg Fe ²⁺ Fe ²⁺
[(Al _{0,10} Ti _{0,22} Fe ³⁺ _{0,06})]	3 600 cm ⁻¹	Fe ²⁺ Fe ²⁺ Fe ²⁺
[(Fe ²⁺ _{1,12} Mg _{1,30} Mn _{0,02})]	3 560 cm ⁻¹	ou { R ²⁺ R ²⁺ V
		R ²⁺ R ³⁺ V
Biotite de Mazataud	3 660 cm ⁻¹	Fe ²⁺ Fe ²⁺ Fe ²⁺
[(Al _{0,681} Ti _{0,143} Fe ³⁺ _{0,04})]	3 600 cm ⁻¹	ou { R ²⁺ Al ³⁺ V
[(Fe ²⁺ _{1,287} Mg _{0,377} Mn _{0,04})]		Al ³⁺ Al ³⁺ V

TABLEAU 15

Constitution anionique des micas sains

Échantillon	OH dressés	OH couchés	Total des OH	F	Σ des anions
Biotite de Varennes ..	1,45	0,54	1,99	0	2
Biotite de Mazataud..	0,89	0,72	1,61	0,40	2

En effet, à la suite des travaux sur la déshydroxylation (CAILLÈRE et HÉNIN 1958 ; EBERHART, 1963 ; ROUXHET, 1968), on serait normalement amené à penser que ce sont les hydroxyles couchés liés à Al³⁺ ou à Fe³⁺ qui partent les premiers et non pas les hydroxyles dressés liés à des cations divalents qui nécessitent des températures voisines ou supérieures à 1 000°C.

En réalité, les travaux détaillés de VEDDER et WILKINS (1969) peuvent nous aider à comprendre le processus : en effet, si une muscovite se déshydroxyle à 600°C et une phlogopite à plus de 1 000°C, la biotite qui possède à la fois des cations bivalents et des cations trivalents se déshydroxylera en deux temps ; de plus au cours du chauffage, l'oxydation interviendra.

Ainsi, dans le cas de nos essais, et pour les températures auxquelles nous avons chauffé afin d'obtenir une oxydation quasi totale (c'est-à-dire 650°C à 700°C), on peut prévoir que la disparition des hydroxyles portera :

— sur les OH couchés liés aux vacances en couche octaédrique résultant de la présence de cations trivalents (bande V des tableaux 13 et 14) ; ces OH s'en iront par un processus normal de déshydroxylation (sous forme de H₂O) ;

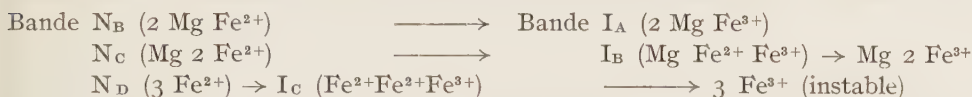
— sur les OH dressés liés à la présence de Fe²⁺ (parmi les bandes N et I) qui se détruiront du fait de l'oxydation avec libération d'H⁺ (fig. 11). Toutefois, les hydroxyles dressés voisins de 3 Mg²⁺ du réseau resteront intacts jusqu'aux environs de 1 000°C.

Ainsi, en s'appuyant sur cet ensemble de données, le comportement des oxybiotites de Varennes et de Mazataud peut également s'interpréter à l'aide de l'hypothèse de BASSETT :

— pour l'oxybiotite de Varennes (obtenue après chauffage à 750°C), la libération de potassium qui est encore voisine de 40 p. 100 s'explique sans doute par la persistance des OH dressés liés en majorité aux cations magnésium (bande à 3 690) : il y a en effet au départ 1,29 Mg^{2+} pour 1,11 Fe^{2+} en couche octaédrique (fig. 12) ;

— dans le cas de la biotite de Mazataud, la quantité de Mg^{2+} présente dans le réseau (0,38 atome par maille) est faible, d'où la teneur peu élevée en OH dressés, persistant dans le spectre infrarouge à 650°C (fig. 11) et par voie de conséquence, la faible réaction de l'oxybiotite vis-à-vis du test d'extraction ⁽¹⁾ (fig. 13).

Un autre effet signalé par VEDDER (1969) peut être également constaté sur la figure 11 : il concerne le glissement des vibrations vers les basses fréquences par suite de l'oxydation du fer ferreux. Ce glissement que nous retrouverons dans d'autres circonstances s'explique d'après VEDDER par les transformations suivantes :



Or, d'après le tableau 13, cela entraîne des abaissements de fréquence voisins de 40 cm⁻¹.

Nous en retiendrons un élément essentiel pour la compréhension de l'oxydation : le remplacement de Fe²⁺ par Fe³⁺ provoque un affaiblissement de la force de liaison O—H correspondante et donc un facteur favorable à une déshydroxylation.

Ces données montrent en définitive que le comportement des micas vis-à-vis du potassium apparaît devoir être relié aux hydroxyles comme le pensait BASSETT (1960) et cette constitution hydroxylique est le *reflet de la composition* octaédrique détaillée des micas. Ainsi, toute modification de cette composition octaédrique (sous l'effet de l'oxydation par exemple) se répercutera sur les hydroxyles et par voie de conséquence sur le comportement du potassium et l'aptitude à l'ouverture des micas.

B. — ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE L'OUVERTURE DES MICAS ET L'OXYDATION OBTENUE PAR VOIE CHIMIQUE

L'oxydation quand elle résulte d'un traitement thermique peut paraître artificielle ; de plus, elle ne joue finalement qu'un rôle très indirect dans les phénomènes d'ouverture des micas. Aussi avons-nous été conduits, pour la suite de nos recherches, à provoquer l'oxydation des échantillons à la température ordinaire en utilisant des agents oxydants.

I. — Essais d'oxydation par voie chimique — Possibilités et limites

a) Oxydation directe des biotites.

Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple Fe²⁺/Fe³⁺ n'est pas très élevé (0,77 volts). Toutefois, étant donné que la plupart des oxydants usuels agissent en milieu très acide, le traitement risque toujours plus ou moins de mettre en solution une fraction des ions constituant la couche octaédrique.

⁽¹⁾ Il faudrait tenir compte du fluor, mais celui-ci est présent aussi bien dans la biotite que dans l'oxybiotite.

Nous avons donc choisi comme réactif, un oxydant énergétique, l'eau oxygénée (potentiel redox = 1,77 volts) dont la forme électrolytique se montre faiblement agressive (pH ~ 4).

Une certaine quantité de micas (4 g) a été mise au contact de 100 cm³ d'eau oxygénée dans des conditions variées (H₂O₂ 110 volumes à froid ou avec agitation et chauffage à 40°C, ou H₂O₂ 10 volumes). Ces traitements provoquent une *pulvérisation* importante des micas, mais l'oxydation n'atteint au maximum que 7 p. 100 des ions Fe²⁺ du minéral de départ et la libération de K₂O n'est que de 1 à 2 p. 100. Ces essais font ainsi nettement ressortir *la très grande stabilité des micas vis-à-vis des conditions oxydantes réalisées lors d'un traitement chimique*. Tout se passe en effet comme si l'oxydant ne pouvait pas atteindre les ions Fe²⁺ dans les cavités octaédriques.

Nous avons alors procédé différemment et tenté d'agir sur des *micas ouverts*.

b) Oxydation de biotites après ouverture artificielle.

A cet effet, nous avons réalisé la série d'essais suivants :

— dans une première phase, nous avons traité une certaine quantité de biotite de Varennes par une solution de NaCl N à 80°C, de façon à provoquer un échange et obtenir différents taux d'extraction de potassium (15 p. 100, 30 p. 100, 60 p. 100, 80 p. 100 et 100 p. 100), correspondant à des degrés d'ouverture plus ou moins marqués (série a) ;

— puis, au cours d'une seconde phase, les produits ainsi préparés et dont la teneur en fer ferreux avait été déterminée, ont été mis au contact d'une solution d'eau oxygénée à 110 volumes pendant 24 heures à 40°C, après quoi ils ont été de nouveau analysés (série b).

Les résultats obtenus (fig. 17) font ressortir les deux points suivants :

— l'extraction du potassium interfoliaire va toujours de pair avec une certaine oxydation du fer ferreux (oxydation primaire) ; celle-ci augmente au fur et à mesure de l'ouverture jusqu'à atteindre 56 p. 100 environ lorsque les ions K sont totalement éliminés. Nous avons constaté ce fait lors des études antérieures sur la vermiculitisation ;

— l'eau oxygénée agissant ensuite sur des biotites partiellement ouvertes et oxydées permet d'obtenir un *complément* d'oxydation (oxydation secondaire), qui est toutefois fonction du taux d'extraction en ions K. C'est ainsi que cette oxydation secondaire est d'autant plus importante que l'échantillon de départ est plus ouvert ; en pratique, elle n'arrive d'ailleurs à être totale que lorsque le potassium est entièrement extrait. La figure 17 illustre parfaitement ces relations entre ouverture (extraction de K₂O) et oxydation.

On est alors amené à conclure que la grande stabilité de la biotite vis-à-vis des réactions d'oxydation est due essentiellement à *la présence d'ions K* en positions interfoliaires. On retrouve ainsi le rôle de « barrière » qui a été mis en évidence pour certains ions compensateurs (K, NH₄...), dans les phénomènes d'oxydo-réduction affectant les vermiculites (WEY et LE DRED, 1967).

Mais, il ne s'agit pas là d'une caractéristique chimique de l'ion potassium. D'après les expériences précédentes, en effet, ce dernier ne joue ce rôle de barrière que dans la mesure où il constitue un tenon qui maintient les feuillets en contact

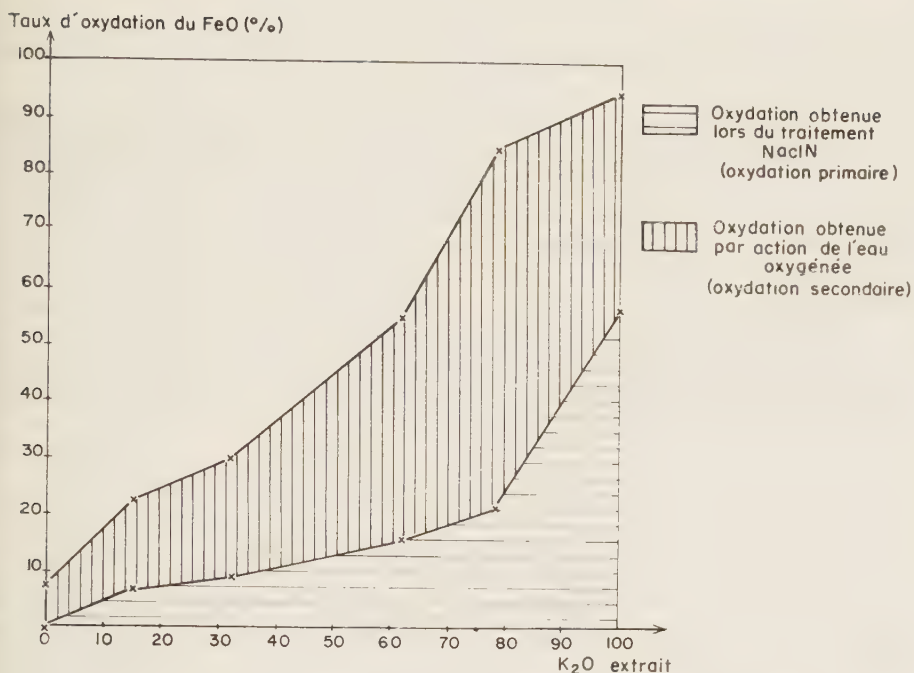


FIG. 17. — Taux d'oxydation du FeO en fonction de l'ouverture des feuilletts (biotite de Varennes)

et empêche la pénétration des réactifs oxydants. Par contre, dès que le potassium est remplacé par des cations plus hydratables, tels que Na, Mg, Ca, l'eau (potentiel redox $\sim 1,23$ volts) et l'eau oxygénée (potentiel redox $\sim 1,77$ volts) peuvent pénétrer dans les espaces interfoliaires et provoquer une certaine oxydation du Fe^{II} situé dans les couches octaédriques ⁽¹⁾. Ces résultats sont importants car la distinction entre oxydation et vermiculitisation n'avait jamais pu être effectuée aussi nettement (BARSHAD et KISHK, 1968 ; JUO et WHITE, 1969).

A la lumière de ces divers essais, il semble donc bien établi que l'oxydation par voie chimique n'arrive à affecter les micas *qu'au cours* de l'évolution ou encore *après* leur ouverture (même partielle), *mais jamais avant*. Dans de telles conditions, on peut alors se demander si ce phénomène participe même d'une manière ou d'une autre à l'ouverture des phyllites. C'est ce que nous allons envisager ci-dessous.

c) Influence de l'oxydation sur les phénomènes d'ouverture.

En soumettant les échantillons partiellement ouverts et oxydés à divers degrés, à un test au cobaltinitrite, on ne peut pas mettre en évidence de différences significatives dans l'aptitude à libérer le potassium.

Des expériences récentes dues à BARSHAD et KISHK (1968) ont envisagé le problème sous un autre aspect. C'est ainsi qu'ayant refixé du potassium sur le

⁽¹⁾ Nous avons déjà constaté lors du traitement thermique que l'oxydation du fer était obtenue vers 600°C, non par action de l'oxygène de l'air, mais par départ de protons. L'oxygène ne peut en effet pénétrer dans l'édifice que lors de la destruction du réseau vers 1100°C.

mica partiellement ouvert et oxydé, les auteurs ont montré que lors d'un traitement par MgCl_2 0,2 N, ce potassium refixé sortait plus difficilement que le potassium initial du mica.

De ce fait, et grâce à l'utilisation d'une solution d'extraction moins agressive que ne l'est le cobaltinitrite, on peut penser qu'il serait possible de mettre en évidence une diminution de l'aptitude à libérer le potassium sous l'effet de l'oxydation. Mais cette diminution des possibilités d'échange porte alors sur du potassium refixé et, au demeurant, le processus semble bien se dérouler selon le mécanisme décrit précédemment ; en effet, par voie chimique, il n'est pas possible d'oxyder les micas sans les ouvrir ; or, au fur et à mesure que l'on extrait du potassium, des sites de Fe^{2+} deviennent accessibles et l'oxydation peut se produire. Il est donc normal que la modification de comportement ne s'applique en fin de compte qu'au seul potassium que l'on peut éventuellement refixer au voisinage de ces sites, c'est-à-dire au potassium dont l'environnement a été modifié.

2. — *Établissement du bilan des charges
et premières hypothèses sur les modes de compensation
mis en jeu lors des phénomènes d'oxydation*

Pour effectuer ce bilan, comparons la constitution cristallographique d'un des micas de départ (biotite de Varennes) à celle de l'édifice complètement ouvert à la suite du traitement NaCl et enfin à celle de ce même produit, traité ultérieurement par de l'eau oxygénée.

A partir des formules structurales présentées dans le tableau 12 (lignes c, e et f) nous avons établi le bilan des charges figurant dans le tableau 16.

Nous avons déjà discuté l'exemple de la biotite traitée par NaCl (vermiculite Na avec 55 p. 100 du Fe^{2+} oxydé) : la charge interfoliaire obtenue est alors de 0,70 (abaissement de 0,22 par rapport au mica non traité). Si on soumet cette vermiculite Na au test d'oxydation, l'abaissement de charge s'accroît et le minéral est caractérisé par une charge voisine de 0,50. Nous avons ici un nouvel exemple particulièrement démonstratif du fait que, dans la vermiculite oxydée, nous ne retrouvons pas l'effet intégral de l'oxydation. Celle-ci entraînerait d'ailleurs une augmentation de charge positive de plus d'une unité par maille, et si cette action se compensait uniquement en couche interfoliaire on aboutirait à un minéral à feuillet neutre (type talc), ce qui n'est pas le cas.

Si nous effectuons des dosages dans les solutions d' H_2O_2 lors des tests effectués à différents degrés d'ouverture, nous trouvons une expulsion de cations.

Ce ne sont pas des ions K des édifices micacés originaux comme le pensait GRÜNER, mais les ions Na échangeables d'édifices ouverts. Comme cette expulsion ne porte que sur 0,20 Na, il faut chercher ailleurs une compensation complète des charges.

Il faut alors imaginer que la compensation porte sur tous les facteurs susceptibles de modifier la charge : état d'oxydation des ions, perte de protons, expulsion de cations échangeables et la formule la plus générale d'un mica en voie d'évolution s'écrirait donc :

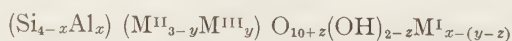


TABLEAU 16

*Constitution cristallochimique et bilan des charges
dans un certain nombre d'échantillons*

Échantillons étudiés		Biotite de Varennes (départ)	Biotite ouverte NaCl (série a)	Biotite ouverte NaCl + H ₂ O ₂ (série b)	Biotite oxydée de l'arène	Biotite oxydée thermiquement
Nombre d'ions	En positions tétraédriques	4	4	4	4	4
	En positions octaédriques	2,83	2,72	2,72	2,64	2,83
	En positions interfoliaires	0,90	0,68	0,47	0,77	0,90
Déficit de charge tétraédrique		— 1,20	— 1,25	— 1,25	— 1,17	— 1,20
Excès de charge octaédrique		+ 0,26	+ 0,54	+ 0,96	+ 0,38	+ 1,37
Charge théorique du feuillet		+ 0,94	+ 0,54	— 0,29 (1)	+ 0,79	+ 0,17 (2)
Charge des espaces interfoliaires		+ 0,93	+ 0,70	+ 0,49	+ 0,78	+ 0,93
Abaissement de la charge interfoliaire par rapport à la biotite saine		0	0,23	0,44	0,15	0
Abaissement de charge correspondant théoriquement à l'oxydation observée		0	0,61	1,04	0,40	1,11

(1) Compensé sans doute par un départ de protons

(2) Compensé par départ de 1,10 H des OH.

3. — *Étude des différents modes de compensation des charges au niveau de la couche anionique par des études en spectroscopie infrarouge*

L'établissement de bilans effectués sur la base des résultats de l'analyse chimique nous apporte une interprétation satisfaisante du comportement des micas. Cependant nous sommes amenés à envisager une compensation au niveau de la couche anionique, et il nous a paru préférable de confirmer une partie de nos conclusions en utilisant les données de la spectroscopie infrarouge.

a) *Conditions expérimentales.*

Il était difficile d'appliquer d'une manière précise la technique à nos matériaux

— les particules étant de petite taille, il n'était pas aisé de les orienter pour mettre en évidence les effets de dichroïsme. Toutefois, la forme lamellaire de ces produits les amène à se déposer parallèlement au plan *ab*, et il se constitue ainsi des pellicules suffisamment orientées pour que la technique puisse être appliquée ;

— la seconde difficulté est plus fondamentale : dans le spectre infrarouge des minéraux hydratés, la bande due à l'eau adsorbée empiète sur celle des hydroxyles de constitution. Deux techniques ont été utilisées pour lever cette difficulté (PROST, 1970).

1. Lors de la préparation de pastille de KBr, on a procédé à un chauffage à 250°C pendant 48 heures pour éliminer l'eau d'hydratation ; les pastilles étant à nouveau pressées à $5\,000\text{ kg/cm}^2$ avant d'être examinées.

2. Une deuxième méthode a consisté à effectuer des spectres après deutération sélective des OH de l'eau adsorbée, ce qui provoque le déplacement de la bande de l'eau de $3\,400\text{ cm}^{-1}$ à $2\,500\text{ cm}^{-1}$.

b) Résultats.

Nous allons étudier successivement les spectres des 2 biotites et d'une phlogopite et observer les modifications qui interviennent lors de l'ouverture ou de l'oxydation. Nous citerons enfin en référence le spectre d'une vermiculite naturelle.

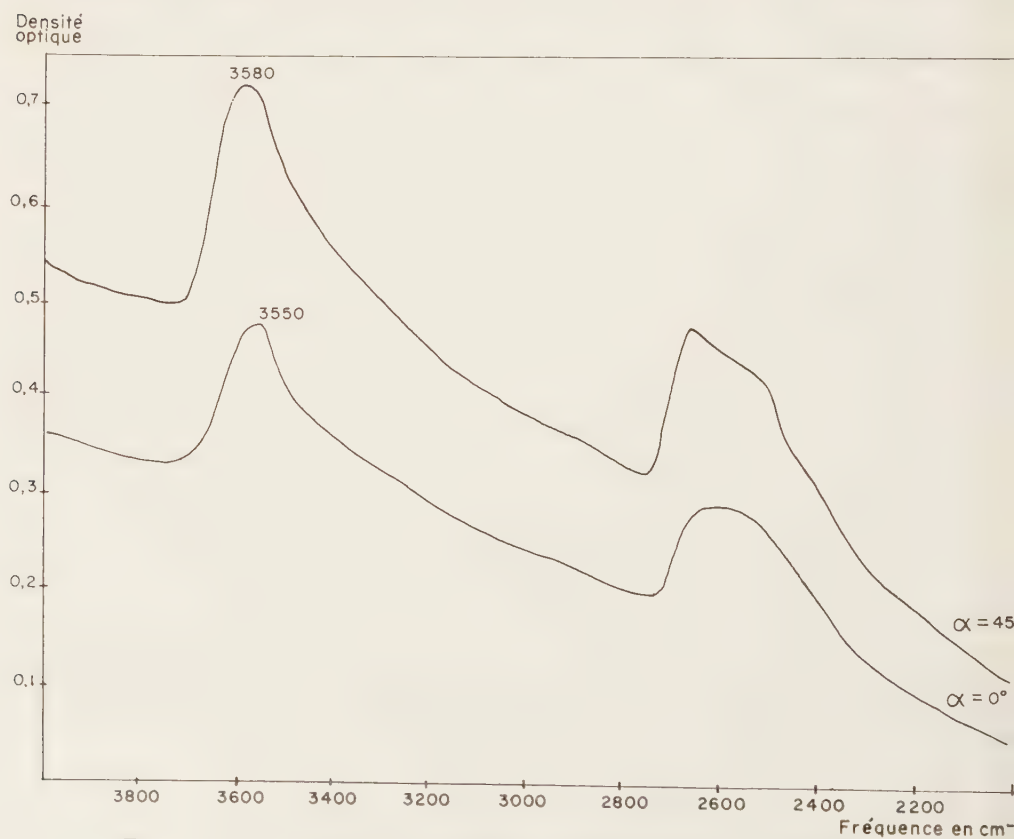


FIG. 18. — Spectre infrarouge de la biotite de Varennes ouverte et oxydée (deutérée)

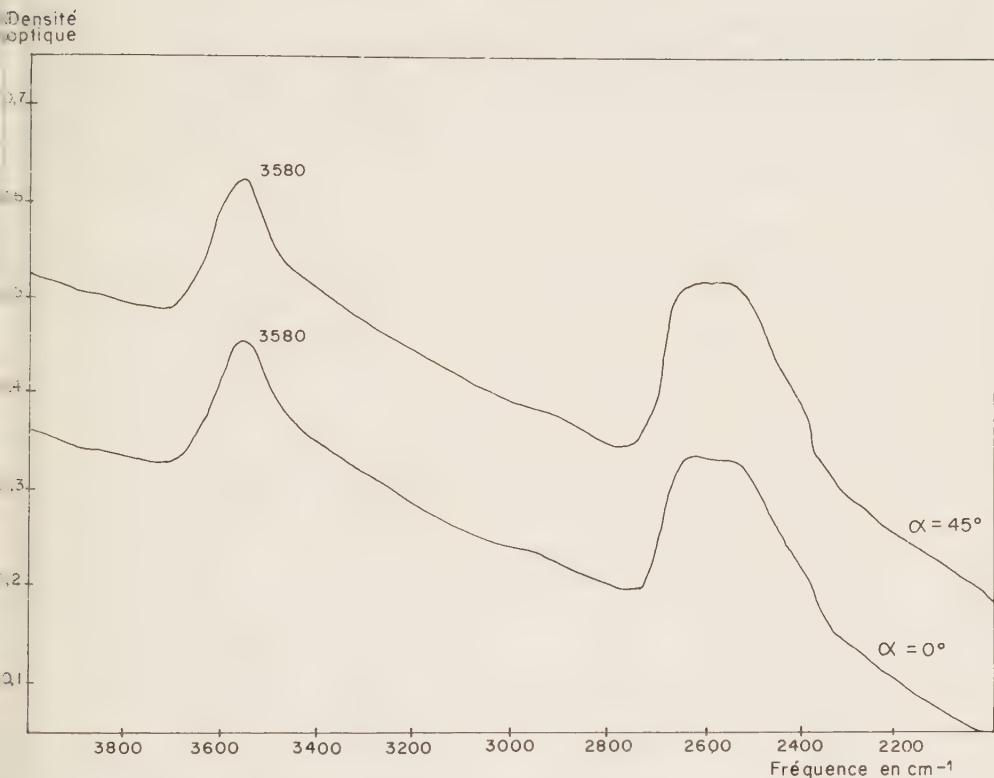


FIG. 19. — Spectre infrarouge de la biotite de Varennes ouverte et oxydée
(mise sous vide et chauffée)

Biotite de Varennes.

Sur tous les enregistrements effectués (fig. 18), on constate la présence d'une seule bande vibrant à basse fréquence (aux environs de $3\,550\text{ cm}^{-1}$ à $3\,560\text{ cm}^{-1}$).

Dans certaines conditions, et pour un angle de rotation du cristal de $\alpha = 45^\circ$, cette bande peut se déplacer vers $3\,580\text{ cm}^{-1}$ et indique un léger dichroïsme. Par la suite, grâce à des études plus fines des spectres, il a été possible d'attribuer ce dichroïsme à une bande de l'eau résiduelle. On dispose pour cela de deux éléments :

— d'une part, on constate ce dichroïsme dans une zone de vibration propre à l'eau lourde ($2\,000\text{--}2\,800\text{ cm}^{-1}$) ;

— d'autre part, on ne retrouverait pas ce déplacement de fréquence $3\,560 \rightarrow 3\,580\text{ cm}^{-1}$ pour des échantillons placés sous vide ou chauffés (fig. 19).

Toutes les données convergent donc pour montrer que les 4 bandes initialement présentes dans la biotite de Varennes saine (fig. 16), se réduisent dans le mica ouvert et oxydé à une seule bande importante, de basse fréquence ($3\,580\text{ cm}^{-1}$) et non dichroïque, correspondant donc à la vibration d'hydroxyles couchés.

Biotite de Mazataud.

Le minéral a été traité jusqu'à extraction totale du K et soumis à une oxydation : les 2 bandes présentes dans le spectre infrarouge du mica de départ (fig. 15)

sont réduites à une seule bande située vers $3\,570\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats confirment donc ceux obtenus sur la biotite de Varennes (fig. 20).

— Par ailleurs, nous avons examiné des échantillons de biotites ouvertes sans traitement H_2O_2 . La seule ouverture qui s'accompagne d'une oxydation voisine de 50 p. 100 du fer ferreux, conduit déjà à une modification du spectre présentant les mêmes caractéristiques (fig. 21).

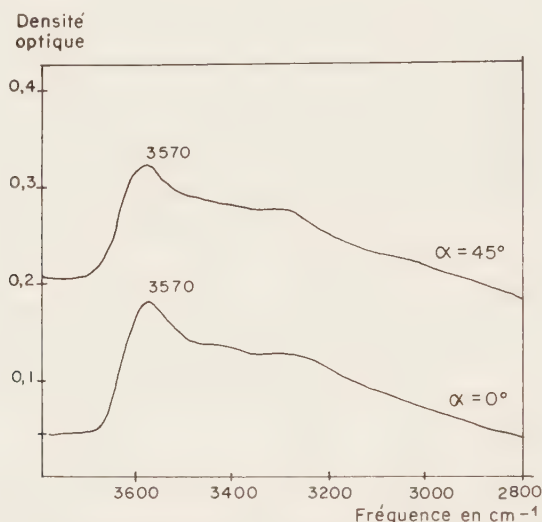


FIG. 20. — Spectre infrarouge de la biotite de Mazataud ouverte et oxydée

Soulignons que tant pour Varennes que pour Mazataud, les modifications observées persistent si l'on refixe du potassium sur le minéral.

Phlogopite de Madagascar.

Ce minéral, étant pauvre en fer ferreux, permet de confirmer que l'évolution des spectres infrarouges observée sur les biotites, est bien due à l'oxydation : en effet, les spectres des minéraux ouverts sont analogues à ceux de la phlogopite de départ (fig. 22 et 23).

Notons qu'il s'agit de produits déshydratés à 250°C . Quand on examine les produits hydratés, on constate un abaissement de la fréquence de vibration d'environ 40 cm^{-1} . Mais cet abaissement est réversible (CHAUSSIDON, 1970) et apparaît lié à la seule modification du champ électrique interfoliaire (FARMER et RUSSELL, 1966) et non pas à une modification plus profonde de la structure.

Vermiculite du Kenya.

Afin d'avoir un bon spectre de référence d'une vermiculite naturelle, nous avons utilisé la vermiculite du Kenya dont la composition octaédrique est, d'après la formule structurale (calculée par FOSTER, 1963) : $[(\text{Al}_{0,08}\text{Fe}^{3+,0,16})(\text{Fe}^{2+,0,03}\text{Mg}^{2+,2,13})]$.

Avec la même technique que précédemment (chauffage en pastille de KBr), le spectre infrarouge (fig. 24) donne 2 bandes très nettes à $3\,660\text{ cm}^{-1}$ et $3\,630\text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁾

⁽¹⁾ La fréquence classiquement citée pour une vermiculite est $3\,660\text{ cm}^{-1}$. Il faudrait effectuer des expériences de deutération pour être vraiment certain que la bande à $3\,630\text{ cm}^{-1}$ appartient bien au spectre de la vermiculite.

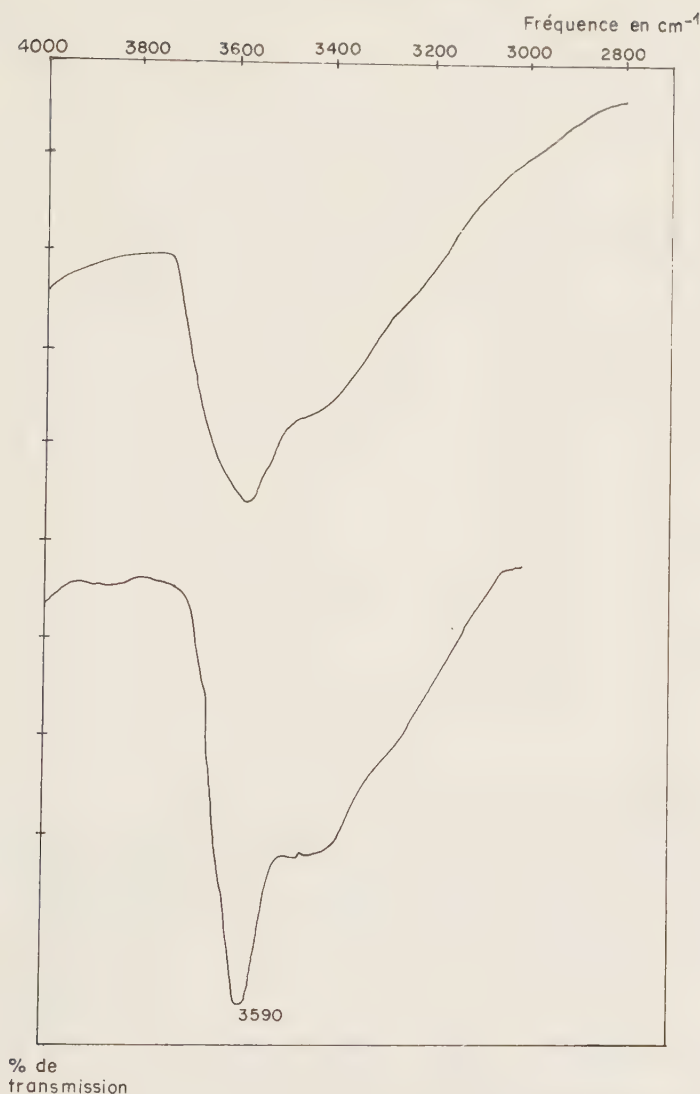


FIG. 21. — Spectre infrarouge des deux biotites ouvertes sans traitement H_2O_2 (oxydation 50 p. 100)
 biotite de Varennes = spectre supérieur
 biotite de Mazataud = spectre inférieur

qui correspondraient bien à celles d'une phlogopite ouverte et hydratée. Par contre, cette vermiculite étant pauvre en fer, on ne constate pas la présence de bande à plus basse fréquence.

c) Essai d'interprétation.

— L'ouverture d'un mica trioctaédrique s'accompagne d'un simple glissement de fréquence apparemment réversible (si la charge varie peu), dû à un éloignement du cation interfoliaire et sans doute à une variation du champ électrique correspondant.

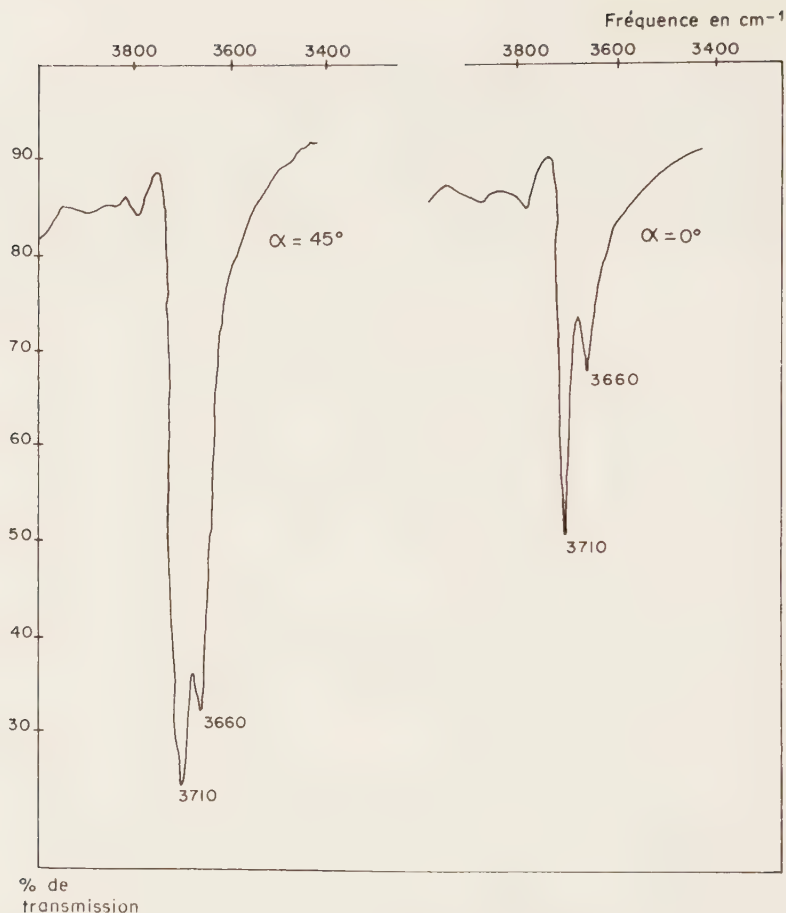


FIG. 22. — Spectre infrarouge de la phlogopite de Madagascar (mica sain)

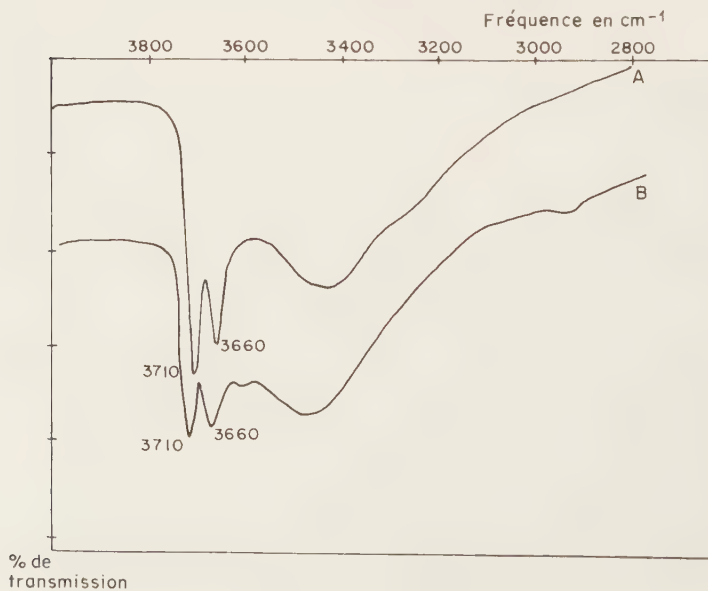


FIG. 23. — Spectre infrarouge de la vermiculite Na (B) ou resaturée en K (A) obtenue à partir de la phlogopite (échantillons chauffés à 250°C)

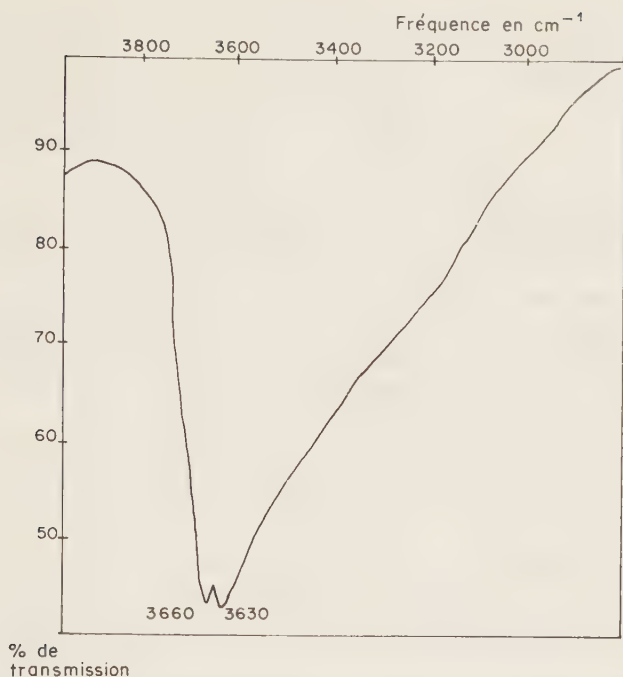


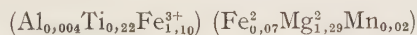
FIG. 24. — *Spectre infrarouge de la vermiculite du Kenya*
(rendue K et chauffée à 250°C)

La fréquence de vibration du mica tend ainsi à se rapprocher de celle d'un silicate phylliteux 2/1 non chargé (talc).

— En revanche, si le mica est riche en fer, l'oxydation peut s'exercer au cours de l'ouverture ; elle conduit alors à une transformation beaucoup plus importante du spectre infrarouge : transformation qui n'est pas réversible par simple refixation du K ou par déshydratation et chauffage (comme ce serait, par contre, le cas pour une phlogopite ouverte).

Ce fait conduit à admettre une évolution cristallochimique beaucoup plus grande dans ce dernier cas ; évolution que les données des analyses chimiques et de la spectroscopie infrarouge nous permettent de préciser.

Ainsi nous avons constaté que la formule de la couche octaédrique de la biotite de Varennes oxydée peut s'écrire :



L'excès de charge de 0,95 présenté par rapport à une couche octaédrique normale de mica ne peut être compensé que par une modification de la composition des hydroxyles, se traduisant comme dans le cas de l'oxydation thermique par un départ de protons.

La spectroscopie infrarouge apporte des éléments pour justifier un tel mécanisme : l'ouverture des feuillets et les premiers stades de l'oxydation qui se traduisent par des abaissements de fréquence contribueront à affaiblir la liaison OH et donc à préparer une déshydrogénation.

— Cette déshydrogénation se produira au niveau des occupations octaédriques riches en fer, du type $\text{Fe}^2\text{Fe}^{2+}\text{Mg}$ ou $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ et conduira à une simplification du spectre infrarouge avec réduction du nombre de bandes de vibration.

4. — *Caractérisation du matériel ouvert et oxydé à l'aide des tests de gonflement.*

Les réactions d'oxydation conduites jusqu'à leur terme sur des micas riches en fer, nous permettent d'obtenir des minéraux dont la charge est voisine de 0,50. Il était important de vérifier si le comportement de ces minéraux altérés était bien comparable à celui des homologues trouvés dans le milieu naturel.

— Si nous appliquons le test à l'éthylène glycol aux biotites traitées, on constate effectivement un gonflement qui augmente à mesure que la charge diminue (tabl. 17). Ce comportement apparaît très typique si l'on se réfère aux travaux de WALKER (1958) sur les vermiculites de différentes charges (tabl. 18).

— Par contre, le traitement au glycérol ne s'accompagne d'aucun gonflement sur les échantillons les plus évolués (charge $\leq 0,50$).

TABLEAU 17

Comportement de différents produits expérimentaux vis-à-vis du test à l'éthylène glycol (B_v = biotite de Varennes)

	B _v NaCl H ₂ O ₂	B _v NaCl	B _v MgCl ₂	B _v tétraphényl- borate	Phlogopite NaCl
Charge	0,50	0,70	0,73	0,80	0,89
<i>d</i> (001) avec Ca interfoliaire	—	16,40	16,30	15,90	$\left\{ \begin{array}{l} 15,43 \\ 14,45 \end{array} \right.$
<i>d</i> (001) avec Mg interfoliaire	16,50	16,50	$\begin{array}{c} 16 \\ + 14,15 \end{array}$	14,3	14,15

TABLEAU 18

Comportement à l'éthylène glycol de quelques vermiculites de basses charges (d'après WALKER, 1958)

	Young River (W. Australie)	Nyasaland	Kenya	West Chester	Macon (N. Carolina)
Charge	0,6	0,6	0,65	0,7	0,6
<i>d</i> (001) du produit Ca..	16,2	16,1	16,1	16,1	15,3
<i>d</i> (001) du produit Mg.	16,3	15,5	15,2	14,3	14,8

Ces produits n'ont donc pas un comportement de montmorillonite ; ils se rapprochent en revanche des beidellites (HARWARD *et al.*, 1969).

Le résultat apparaît assez logique, si on considère le taux de substitution tétraédrique. Ce taux, très élevé dans les biotites de départ, n'a pas varié en effet au cours de l'évolution, l'abaissement de la charge n'ayant concerné que les couches octaédriques (hydroxyles compris) et interfoliaires.

La filiation théorique (JACKSON *et al.*, 1952)

micas $\longrightarrow$ vermiculites $\longrightarrow$ montmorillonites

mise en évidence dans de nombreuses évolutions du milieu naturel (MAC EWAN, 1954 ; GYEMS, 1963 ; BRYDON *et al.*, 1968 ; TARDY, 1969) devrait donc s'écrire :

micas $\longrightarrow$ vermiculites $\longrightarrow$ beidellites,

filiation possible par simple transformation (échange d'ions, oxydation) alors que pour la montmorillonite, il est nécessaire d'invoquer des processus d'altération plus complexes portant en particulier sur la couche tétraédrique (enrichissement en SiO_2).

C. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

DE L'OUVERTURE DE BIOTITES OXYDÉES DU MILIEU NATUREL

Pour que ces recherches puissent être utilisées pour l'interprétation des phénomènes se manifestant dans le milieu naturel, nous avons tenu à examiner le comportement des micas oxydés que l'on y trouve, afin de voir dans quelle mesure ces oxydations pouvaient avoir un effet comparable à celles que nous avons produites expérimentalement.

1. — Nature du matériel choisi

Les micas utilisés proviennent là encore du gisement de granite de Varennes et ont été extraits par séparation magnétique du niveau d'altération que l'on appelle fréquemment « l'arène granitique ». Leur étude chimique et minéralogique montre que nous avons toujours affaire à des édifices micacés [$d(001) = 10 \text{ \AA}$], dont la formule structurale est indiquée dans le tableau 12 (ligne *g*). Par rapport à la biotite saine qui nous sert toujours de référence (tabl. 12, ligne *c*), on peut alors noter 3 éléments :

— 44 p. 100 du fer ferreux initial ont été oxydés au cours de la décomposition du granite ;

— abaissement de la charge interfoliaire, qui est tombée de 0,92 à 0,76 ;

— enfin, une diminution de l'occupation octaédrique, qui passe de 2,83 à 2,64 (tabl. 16).

Ce sont là d'ailleurs des caractéristiques assez classiques des biotites oxydées dans le milieu naturel (RIMSAÏTE, 1967).

2. — Comportement à l'ouverture

L'extraction du potassium de cette biotite partiellement oxydée est présentée sur la figure 25, comparativement avec les courbes obtenues pour la biotite initiale et les biotites oxydées thermiquement.

Il apparaît que :

a) l'aptitude à l'ouverture de la biotite partiellement oxydée du milieu naturel a *fortement diminué* ;

b) le taux d'extraction du potassium est voisin de celui obtenu avec la biotite chauffée à 620°C et pour laquelle d'ailleurs le degré d'oxydation est sensiblement du même ordre de grandeur (50 p. 100).

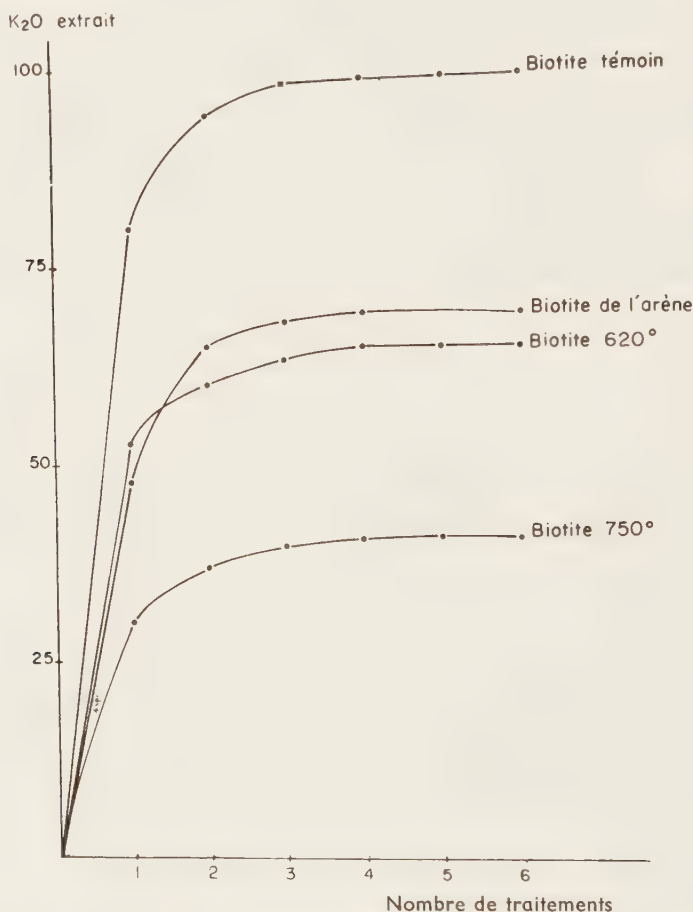


FIG. 25. — Test au cobaltinitrite appliqué à la biotite de l'arène de Varennes (comparaison avec la biotite fraîche et des oxybiotites)

3. — Discussion sur le mode de compensation réalisé lors de l'oxydation des biotites dans le milieu naturel

En dépit de cette similitude de comportement, on ne peut pas conclure que dans le milieu naturel, l'altération par oxydation soit identique à celle obtenue au laboratoire.

L'oxydation dans le milieu naturel va de pair en effet avec une forte diminution de la charge du feuillet (0,14), mais se traduit surtout par un départ d'ions octaédriques ; elle conduit ainsi comme l'a noté RIMSAÏTE (1967), à des biotites appauvries en K₂O et intermédiaires entre des minéraux di- et trioctaédriques. De ce fait on est là en présence d'un mode de compensation des charges différent de ceux que nous avons constatés, qui comporte essentiellement l'expulsion d'un certain nombre

de cations octaédriques suivant un mécanisme très connu en minéralogie ; on peut citer, par exemple, l'oxydation de la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4]$ qui se transforme en maghémite $\gamma \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ avec expulsion de 1/9 des ions Fe du réseau. L'effet d'extraction du fer est si net, dans les minéraux en place, dans l'arène, qu'il peut y avoir apparition de cristaux de goethite, qui se disposent en épitaxie sur les feuillets micacés en voie de dégradation.

CONCLUSION

Ces expériences ont permis de répondre à un certain nombre de questions que l'on pouvait se poser au sujet du mécanisme de l'oxydation de certains cations octaédriques des micas, et des relations existant entre ce processus et la vermiculitisation.

1° Il faut tout d'abord bien séparer les effets de l'oxydation du processus de vermiculitisation.

— Ainsi les minéraux, même la biotite, paraissent très résistants à l'oxydation (si l'on excepte certains phénomènes superficiels concernant les premiers feuillets des cristallites).

L'oxygène de l'air, ou des oxydants énergiques comme H_2O_2 , ne semblent pas pouvoir pénétrer entre les feuillets fermés d'un mica. Dans ces conditions, seule est possible une oxydation interne réalisée aux dépens des hydroxyles du réseau.

Par contre, l'oxydation devient plus aisée à la température ordinaire, pendant ou après l'ouverture des feuillets, par simple pénétration des agents oxydants ($\text{H}_2\text{O} \dots$) entre les feuillets.

2° Au cours de ces réactions, l'équilibre des charges peut se trouver réalisé par l'un au moins des 3 mécanismes suivants :

a) un départ de protons : c'est ce qui se produit d'une façon nette au cours de l'oxydation interne. Mais il semble également que l'on puisse invoquer un tel mécanisme lors de l'oxydation chimique d'un mica ouvert ;

b) une diminution de l'occupation octaédrique avec sortie d'éléments du feuillet, et on peut imaginer que ce soit là un processus de passage d'un minéral trioctaédrique vers un minéral dioctaédrique ;

c) enfin, un départ de cations interfoliaires, mais il faut noter que l'expulsion joue essentiellement, dans ce cas, sur des cations qui sont à ce moment-là échangeables.

3° Si les phénomènes d'oxydation du fer et d'ouverture des feuillets (vermiculitisation) paraissent distincts et peuvent de ce fait exister indépendamment, les relations réciproques sont cependant nombreuses :

— ainsi, il semble difficile, en milieu aqueux, d'empêcher l'oxydation de se manifester lors de l'ouverture des feuillets ;

— d'autre part, l'oxydation quel que soit le type de compensation qui l'accompagne, a des répercussions sur l'aptitude des micas à vermiculitiser.

4° Dans le cas de l'oxydation par voie thermique, la corrélation a pu être faite avec la composition quantitative et qualitative des hydroxyles sur la base des inter-

prétations proposées en spectroscopie infrarouge par VEDDER (1964-1969). Mais une telle corrélation existe également dans le cas des biotites oxydées par voie chimique ou oxydées dans le milieu naturel.

En définitive, l'aptitude des micas à se vermiculitiser paraît être une conséquence de la constitution de la couche octaédrique. C'est bien, selon l'hypothèse de BASSETT, la répulsion des protons portés par les hydroxyles dressés qui paraît faciliter l'extraction des ions K. Par conséquent, toute modification, soit du nombre des OH par la présence de fluor ou par perte de protons, soit de leur orientation par transformation de la couche octaédrique, diminue l'aptitude à vermiculitiser. Les différences constatées, entre l'état d'oxydation du fer dans les micas sains et dans les micas altérés, ne sont pas, comme le pensait GRÜNER, à l'origine de l'évolution, mais apparaissent clairement comme une conséquence de cette évolution.

Reçu pour publication en octobre 1970.

SUMMARY

EXPERIMENTAL STUDY OF THE WEATHERING OF MICAS (BIOTITES)

I. — ASPECTS OF THE VERMICULITIZATION PROCESS

The analysis refers to the two chief aspects of the vermiculitization process of tri-octahedral micas.

The first of these aspects is the opening of the layers and merely results from the replacement of potassium by more readily hydrated ions.

The second aspect relates to the additional aspects of such opening, *i. e.*, oxidation of the octahedral cations (ferrous-iron). A detailed analysis of this oxidation enables to determine its mechanism, and to establish the relation between oxidation and opening of the layers. This detailed study shows in particular the basis interactions between the composition of the octahedral layer of the micas, their hydroxilic constitution and the release of potassium.

ZUSAMMENFASSUNG

EXPERIMENTALE UNTERSUCHUNG DER EVOLUTION DER GLIMMER (BIOTITE)

I. — ERWÄGUNGEN ÜBER DAS VERFAHREN DER VERMIKULITBILDUNG

Es handelt sich in dieser Untersuchung um die zwei hauptsächlichsten Eigenschaften der Vermikulitbildung der dreioktaedrischen Glimmer.

Die erste äussert sich durch die Aufschliessung der Blättchen und ergibt sich aus einer einfachen Ersetzung des Kaliums durch Ionen grösserer Wasseraufnahmefähigkeit.

Die zweite betrifft komplementäre Eigenschaften dieser Aufschliessung: die Oxydierung der oktaedrischen Kationen (Eisen, Eisenverbindung). An Hand einer sehr präzisen Untersuchung dieser Oxydierung ist es möglich, den Mechanismus derselben zu erklären und die bestehenden Beziehungen zwischen Oxydierung und Aufschliessung festzustellen. Sie erlaubt insbesondere die wesentlichen Einwirkungen zwischen der Zusammensetzung der oktaedrischen Schicht der Glimmer, ihrer hydroxyliche Beschaffenheit und der Freigabe des Kaliums auf zu zeigen.

РЕЗЮМЕ

Экспериментальное изучение эволюции слюд (биотитов).

I. Аспекты процесса вермикулитизации.

М. РОБЕР.

Автор изучал два главных аспекта процесса вермикулитизации триоктаэдрических слюд.

Первый — заключается в раскрытии пластинок вызванным простым замещением в них ионов калия, ионами более легко гидратируемыми.

Второй — относится к дополнительным аспектам этого раскрытия: окислению октаэдрических катионов (железистое железо). Очень точное изучение этого окисления дает возможность уточнить его механизм и установить соотношения существующие между окислением и раскрытием пластинок. Оно позволяет, в частности, выявить основные взаимодействия между составом октаэдрического пласта слюды, их гидроксильным строением и освобождением калия.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADDISON W. E., SHARP J. H., 1963. Redox behaviour of Iron in hydroxylated silicates. *Clays and clay Min., (11th Nat. Conf.)*, 95-104.
- BARSHAD I., 1948. Vermiculite and its relation to biotite. *Am. Min.*, **33**, 655-678.
- BARSHAD I., KISHK F. M., 1968. Oxidation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of potassium. *Science*, **162**, 3860, 1401-1402.
- BASSETT W. A., 1960. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **71**, 449-456.
- BASSETT W. A., 1963. The geology of vermiculite occurrences. *Clays and clay Min., (10th Nat. Conf.)*, 61-69.
- BESSON S., CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1966. Observations sur la transformation mica-vermiculite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **18**, 101-104.
- BRADLEY W. F., SERRATOSA J. M., 1960. A discussion of the water content of vermiculite. *Clays and clay Min., (7th Nat. Conf.)*, 260-270.
- BRINDLEY G. W., YOEUELL R. F., 1953. Ferrous chamosite and ferric chamosite. *Min., Mag.*, **30**, 220, 57-70.
- BYRDON J. E., KODAMA H., ROSS G. J., 1968. Mineralogy and weathering of the clays in orthic podzols and other podzol soils in Canada. *9th Int. Cong. of Soil Sci.*, Trans. Adelaide, **3**, 41-51.
- CAILLÈRE S., HÉNIN S., 1958. Méthode d'utilisation des résultats de l'étude chimique d'une roche argileuse en vue de la détermination de sa composition minéralogique. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **10**, 61-70.
- CHAUSSIDON J., 1970. Stretching frequencies of structural hydroxyls of hectorite and K-depleted phlogopite as influenced by interlayer cation and hydration. *Clays and clay Min.*, **18**, 139-149.
- EBERHART J. P., 1964. Sur la structure de la phase anhydre de la muscovite entre 700° et 1 000°C. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **14**, 43-52.
- EUGSTER H. P., WONES D. R., 1962. Stability relations of the ferruginous biotite-annite. *Jour. Petrology*, **3**, 82-125.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D., 1966. Effects of particle size and structure on the vibrational frequencies of layer silicates. *Spectr. Acta.*, **22**, 389-398.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D., AHLRICHS J. L., VELDE B., 1967. Vibrations du groupe hydroxyle dans les silicates en couches. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **19**, 2, 5-10.

- FORTUNE J.-P., MONCHOUX P., ORLIAC M., 1963. Sur les phyllosilicates associées aux ophites de Pouzac (Hautes-Pyrénées). *C. R. Acad. Sci.*, **267**, D, 387-389.
- FORESTIER F. H., 1964. *Les peridotites serpentinisées en France*. Éditions B. R. G. M., 292 p.
- FOSTER M. D., 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U. S. Geol. Survey*, Prof. Paper, 354 B, 49 p.
- FOSTER M. D., 1963. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. *Clays and clay Min.*, (10th Nat. Conf.), 70-89.
- FRIPIAT J. J., ROUXHET P., JACOBS, 1965. Proton delocalization in micas. *Am. Min.*, **50**, 1937-1958.
- GLENN R. C., JACKSON M. L., HOLE F. D., LEE G. B., 1960. Chemical weathering of layer silicate clays in loess-derived Tama silt loam of southern Wisconsin. *Clays and clay Min.*, (8th Nat. Conf.), 63-83.
- GRÜNER J. W., 1934. The structure of vermiculite and their collapse by dehydration. *Amer. Min.*, 557-575.
- GYEMS O., 1963. A swelling dioctahedral clay mineral of a vermiculite-smectite type in the weathering horizons of podzols. *Clays Min. Bull.*, **29**, 5, 183-193.
- HARWARD M. E., CARSTEA D. D., SAYEGH A. E., 1969. Properties of vermiculites and smectites : expansion and collapse. *Clays and clay Min.*, **16**, 437-447.
- HÉNIN S., CAILLÈRE S., 1953. Sur l'évolution de la phlogopite à Madagascar. *XIX^e Cong. Int. Géol. Alger*, **18**, 137-147.
- ISMAIL F. T., 1969. Role of ferrous oxidation in the alteration of biotite and its effect on the type of clay minerals formed in soils of arid and humid regions. *Am. Min.*, **54**, 1460-1466.
- JACKSON M. L., HSEUNG V., COREY R. B., EVANS E. J., VAN DEN HEUVEL R. C., 1952. Weathering sequence of clay size minerals in soils and sediments. II Chemical weathering of layer silicates. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.*, **16**, 3-6.
- JUO A. S. R., WHITE J. L., 1969. Orientation of the dipole moments of hydroxyl groups in oxidized and unoxidized biotite. *Science*, **165**, 804-805.
- LACROIX A., 1940. Les transformations minéralogiques secondaires observées dans les gisements de phlogopite de l'extrême Sud de Madagascar. *C. R. Acad. Sci.*, **210**, 353-357.
- MAC EWAN D. M. C., 1954. Cardenite a trioctahedral Montmorillonoid derived from biotite. *Clay. Min. Bull.*, **2**, 120-125.
- MEHMEL M., 1938. Ab und Umbau am Biotit. *Chem. der Erde*, 307-332.
- MUMBRUM L. E. de, 1963. Conversion of mica to vermiculite by K removal. *Soil Sc.*, **96**, 4275-4276.
- MULLER G., 1966. The relationship between the chemical composition, refractive index, and density of some coexisting biotites, muscovites, and chlorites from granitic rocks. *Geol. Int.*, **3**, 6, 1307-1322.
- NEWMAN A. C. D., BROWN G., 1966. Chemical changes during the alteration of micas. *Clays Min.*, **6**, 297-309.
- NEWMAN A. C. D., 1967. Changes in phlogopites during their artificial alteration. *Clays Min.*, **7**, 2, 215-227.
- ORCEL J., RENAUD P., 1941. Étude du dégagement d'hydrogène associé au départ de l'eau de constitution des chlorites ferromagnésiennes. *C. R. Acad. Sci.*, **212**, 918-921.
- PROST R., 1969. Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des silicates. *Ann. agron.*, **6**, 547-564.
- PULOU R., MONCHOUX P., VETTER P., 1961. Vermiculite de Decazeville (Aveyron). *Bull. Soc. Fr. de Min.*, **84**, 227-230.
- RADOSLOVICH E. W., 1962. The cell dimension and symmetry of layer lattice silicates. *Am. Min.*, **47**, 599-636.
- RAMAN K. V., JACKSON M. L., 1966. Layer charge relations in clay minerals of micaceous soils and sediments. *Clays and clay Min.*, (15th Nat. Conf.), 53-68.
- RAUSSELL-COLOM J. A., SWEATMAN T. R., WELLS C. B., NORRISH K., 1965. *Studies in the artificial weathering of mica, experimental pedology*. Butterworths Ed., 40-72.
- RIMSAITE J., 1967. Biotites intermediate between dioctahedral and trioctahedral micas. *Clays and clay Min.*, (15th Nat. Conf.), 375-393.
- RINNE F., 1911. Baueritisierung, ein Kristallographischer Abbau dunkler Glimmer. *Berichte der Math. Phys. Kl. d. Sachs. Akad. d. Wiss. Leipzig*, LXIII Bd. 441.
- RINNE F., 1924. Bemerkungen über strukturelle Silikatformeln und den kristallographisch-chemischen ab und umbau von glimmer durch entwässerung, oxidation und reduktion. *Akad. Wiss. Leipzig, Verh.*, **76**, 1-11.
- ROBERT M., PEDRO G., 1965. Sur la vermiculitisation expérimentale de la phlogopite. *C. R. Acad. Sci.*, **261**, 4147-4150.
- ROBERT M., PEDRO G., 1965. Transformation d'une phlogopite en vermiculite par extraction du potassium. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **17**, 3-17.
- ROBERT M., PEDRO G., 1968. Étude expérimentale de l'évolution des biotites par oxydation au cours du chauffage ; constitution des oxybiotites. *C. R. Acad. Sci.*, **267**, 1677-1680.

- ROBERT M., PEDRO G., 1968. Influence de l'oxydation thermique des biotites sur l'extraction du potassium (vermiculitisation). *C. R. Acad. Sci.*, **267**, 1805-1807.
- ROBERT M., 1968. Étude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctaédriques; bilan de l'évolution et conditions de genèse des vermiculites. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **20**, 153-171.
- ROBERT M., PEDRO G., 1969. Étude des relations entre les phénomènes d'oxydation et l'aptitude à l'ouverture dans les micas trioctaédriques. *Proc. of the Int. Clay Conf.*, Tokyo, vol. I, 455-473.
- ROUXHET P., 1968. *Mécanisme de réaction à l'état solide. Étude de la déshydroxylation de micas et d'hydroxydes par spectroscopie infrarouge*. Thèse Université Louvain.
- SCOTT A. D., REED M. C., 1960. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solution containing sodium tetraphenylboron: I. Preliminary experiments. *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, **26**, 191-194.
- SCOTT A. D., REED M. C., 1962. II. Biotite, III. Illite. *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, 41-48.
- SCOTT A. D., 1968. Effect of particle size on interlayer potassium exchange in micas. *9th Int. Cong. of Soil Sci.*, Adelaïde, vol. 2, 649-660.
- SERRATOSA J. M., BRADLEY W. F., 1958. Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. *Journ. Phys. Chem.*, **62**, 1164-1167.
- SHANNON E. V., 1928. Vermiculite, optical data. *Am. Journ. Sci.*, **15**, 21.
- SMITH AITKEN W. W., 1965. An occurrence of phlogopite and its transformation to vermiculite by weathering. *Min. Mag.*, **35**, 151-164.
- TARDY Y., 1968. *Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*. Thèse Fac. Sci. Strasbourg, 274 p.
- TSVETKOV A. I., VALYASKIKHINA R. P., 1956. L'hydratation et l'oxydation des micas (en russe). *Izv Akad Nauk S. S. S. R.*, Ser. Géol., **5**, 74-83.
- TSUBOI M., 1950. On the position of the hydrogen atoms in the crystal structure of muscovite as revealed by the infra-red absorption study. *Bull. chem. Soc. (Japan)*, **23**, 83-88.
- VAN OLPHEN H., 1965. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I. sodium vermiculite. *J. Colloid. Sci.*, **20**, 822-837.
- VEDDER W., MAC DONALD R. S., 1963. Vibrations of the OH ions in muscovite. *Journ. Chem. Phys.*, **38**, 1583-1590.
- VEDDER W., 1964. Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Am. Min.*, **49**, 736-768.
- VEDDER W., WILKINS R. W. T., 1969. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. *Am. Min.*, **54**, 482-509.
- WALKER G. F., 1949. The decomposition of biotite in the soil. *Min. Mag.*, **28**, 693-703.
- WALKER G. F., 1958. Reactions of expanding-lattice clay minerals with glycerol and ethylene glycol. *Clay Min. Bull.*, **3**, 302-313.
- WALKER G. F., 1961. Vermiculite Minerals — in G. Brown. *Monograph. Mineralogical Society*.
- WALKER G. F., 1963. The cation exchange reaction in vermiculite. *Int. Clay. Conf.*, Stockholm, vol. I, 177-181.
- WELLS G. B., NORRISH K., 1968. Accelerated rates of release of interlayer potassium from micas. *9th Int. Cong. of Soil. Sci.*, Adelaïde, vol. 2, 683-694.
- WEY R., LE DRED R., 1967. Influence des ions échangeables sur la transformation biotite-vermiculite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **20**, 55-67.
- WHITE J. L., 1959. Transformation of illite in montmorillonite. *Soil. Sc. Am. Proc.*, **15**, 129-133.
- WILKINS R. T. W., 1967. The hydroxyl stretching region of the biotite mica spectrum. *Min. Mag.*, **36**, 279, 325-333.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉVOLUTION DES MICAS (BIOTITES)

II. — LES AUTRES POSSIBILITÉS D'ÉVOLUTION DES MICAS ET LEUR PLACE PAR RAPPORT A LA VERMICULITISATION

M. ROBERT

*Laboratoire des Sols,
Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78 - Versailles*

RÉSUMÉ

Au cours de ce travail les résultats de nombreuses expériences où l'on a fait varier le pH (de 0 à 14), la nature et la concentration des cations, la nature de l'anion (complexant ou non) sont présentés et discutés.

En se basant sur la vitesse relative de libération des différents éléments du réseau des biotites placées dans ces conditions très diverses, on peut établir un schéma de l'évolution de ces minéraux.

Ce schéma couvre l'ensemble des conditions qui peuvent intervenir dans le milieu naturel et permet de définir les différents processus d'évolution qui en découlent.

INTRODUCTION

Les études précédentes (ROBERT, 1971) ont porté essentiellement, soit sur l'extraction des ions K^+ fixés dans l'espace interfoliaire, soit sur les modifications de la charge de la couche octaédrique.

Avec ces 2 types d'actions spécifiques, nous avons, semble-t-il, fait le tour des possibilités de transformations d'un minéral micacé *sans modifier fondamentalement la structure*. Notons toutefois que ces traitements ont modifié déjà la proportion d' OH^- .

Pour situer ce processus parmi l'ensemble des conditions que l'on peut rencontrer dans le milieu naturel, nous allons relater les résultats d'une série d'expériences

dans lesquelles les micas ont été soumis à des actions physico-chimiques susceptibles d'assurer la vermiculitisation, mais simultanément de provoquer une altération plus ou moins profonde des feuillets.

A. — ACTION DE L'EAU

Nous avons pu noter au cours des expériences antérieures que les phénomènes d'échange, au niveau des espaces interfoliaires des micas, dépendent étroitement de la concentration extérieure en cations : ainsi, dès la concentration de 10^{-3} N, ils apparaissent comme très réduits, et on peut se demander si avec l'eau distillée (concentration en $H^+ \approx 10^{-7}$), ils ne deviennent pas négligeables vis-à-vis des phénomènes d'hydrolyse.

Nous avons réalisé 2 types d'expériences qui nous serviront de référence pour délimiter l'action de l'eau.

1. — *Expérience en système fermé (avec renouvellement)*

Ce sont les conditions expérimentales qui nous ont servi dans les chapitres précédents, mais avec de l'eau seule.

Les micas (biotite de Varennes) ont été placés en récipient de gaffon au contact d'eau distillée à $80^\circ C$ qui était renouvelée tous les 4 jours. La figure 1 permet de comparer la libération du potassium à celle de la silice qui, ne pouvant pas être libérée par des phénomènes d'échange, correspond à une destruction de la couche tétraédrique par un effet d'hydrolyse.

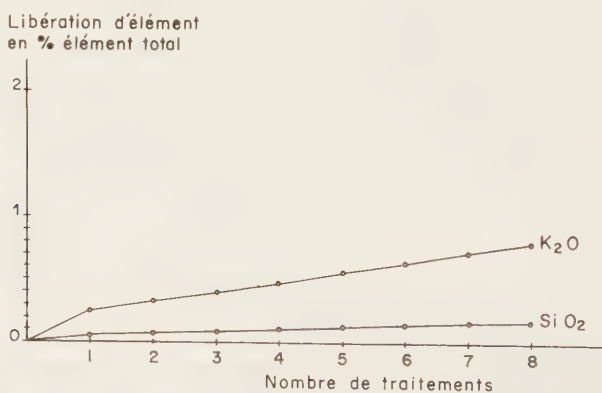


FIG. 1. — Libération de K_2O et de SiO_2 au cours de traitements de la biotite de Varennes par l'eau ($80^\circ C$)

On peut voir que le potassium, exprimé en p. 100 du K_2O présent dans le minéral, est libéré en quantité 4 à 5 fois plus forte que la silice ; en sorte que ce mica pourrait donc être théoriquement ouvert en totalité avec 1 000 renouvellements ; notons cependant que durant le même temps, environ 25 p. 100 des couches tétraédriques seraient détruites.

Cette expérience peut nous servir de référence pour tous les essais réalisés précédemment ; ainsi, si le degré d'hydrolyse reste sensiblement le même dans une solution de chlorures (Na, Mg), on aurait détruit environ 1 p. 100 des couches tétraédriques après les 30 renouvellements nécessaires pour une extraction totale du potassium.

Avec un tel dispositif expérimental, nous opérons en système fermé et les réactions ont le temps d'atteindre un équilibre avant le renouvellement de la solution.

Dans une deuxième série d'expériences, les micas ont été soumis à un lessivage rapide par l'eau, c'est-à-dire en système ouvert de manière que les équilibres n'aient pas le temps de s'établir.

2. — Expériences en système ouvert (Soxhlet)

Par cette méthode, nous avons traité pendant plus d'un an, un mica trioctaédrique (phlogopite de Madagascar) et un mica dioctaédrique (muscovite de Madagascar). Le drainage moyen était voisin de 3 litres par jour pour une eau distillée à une température de 55° à 60°C.

Les analyses des lessivats obtenus au cours de 2 ans d'expérience sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

Composition moyenne des eaux de lessivage (soxhlet)

Composition moyenne des eaux de lessivage		Produit total entraîné (calciné à 1 000 °C)		Composition						
		en mg	en % du poids de mica en expérience	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Phlogopite	1 ^{re} année	1 013	soit 2	71,6	7,1	0,8	4,7	1,8	9,6	4,4
	2 ^e année			71,5	6,4	1,8	6,60	1,3	7,4	4,9
Muscovite (2 ans)		290	soit 0,5	73	4,4	3,4	0,7	4,9	6,6	7

L'examen de ces données conduit aux remarques suivantes :

Si la phlogopite évolue 4 fois plus vite (quantité dissoute 4 fois plus forte) que la muscovite, la composition des eaux de drainage est, par contre, sensiblement la même et présente en particulier le même rapport Si/K.

Ce n'est donc plus l'échange d'ion qui joue comme dans les expériences réalisées précédemment (le potassium serait alors beaucoup plus facilement libéré pour la phlogopite que pour la muscovite), mais un processus différent : l'hydrolyse totale.

On constate ensuite que dans ces conditions c'est la silice qui est extraite préférentiellement, et plus rapidement en particulier que le potassium.

Si on se réfère à l'expérience précédente en système fermé avec l'eau, il y a donc une inversion de la vitesse de libération du potassium et de la silice.

Ainsi, dans « l'expérience soxhlet », on réalise une hydrolyse totale, alors qu'avec un renouvellement de la solution tous les 4 jours, l'hydrolyse est limitée.

B. — VERMICULITISATION ET RÉACTIONS D'ACIDOLYSE

Tous les essais de vermiculitisation ont été effectués à des pH voisins de la neutralité. (Seul le cobaltinitrite était utilisé à un pH de 4, donc déjà en milieu acide). Nous avons donc été amenés à réaliser une série de traitements en conditions plus acides en conservant le même anion de type non complexant (Cl^-) que pour les expériences d'échanges ayant mis en œuvre des chlorures.

Dans une seconde série d'expériences, nous examinerons ensuite le cas de l'intervention d'un anion de type complexant.

1. — *Expériences à pH = 2,5.*

Elles ont utilisé :

- soit le chlorure d'un cation trivalent hydrolysable $\text{AlCl}_3 \text{ N}$, qui nous permet d'obtenir une concentration élevée en cations sans trop abaisser le pH ;
- soit un acide fort au même pH, HCl N/300 qui au contraire représente une faible concentration en protons.

Avec comme matériau la biotite de Varennes, nous avons retenu des conditions identiques à celles de nos expériences de vermiculitisation (récipient gaflon-solution à 80°C). Les résultats seront d'ailleurs rapportés dans le même ordre :

- extraction du K_2O ;
- bilan minéralogique ;
- bilan chimique.

a) *Extraction du K_2O .*

Sous l'action de $\text{AlCl}_3 \text{ N}$, l'extraction de K_2O (fig. 2), est très comparable et même supérieure à celle obtenue avec les chlorures de sodium ou de magnésium. L'expérience a été arrêtée alors que 80 p. 100 du K_2O de la biotite était extrait, bien que l'extraction totale semble parfaitement possible.

Pour les traitements avec HCl N/300 au même pH (2,5), la libération est encore nette mais beaucoup plus faible. Nous avons arrêté l'expérience alors que 50 p. 100 environ du K_2O était extrait.

Les cations trivalents et les protons se montrent donc capables comme les autres cations de s'échanger contre le potassium des micas.

b) *Évolution minéralogique*

L'analyse thermopondérale met en évidence les conséquences de l'ouverture des feuillets de micas (fig. 3), et ce phénomène a été précisé en suivant la variation des équidistances d (001) (tabl. 2) à l'aide des rayons X.

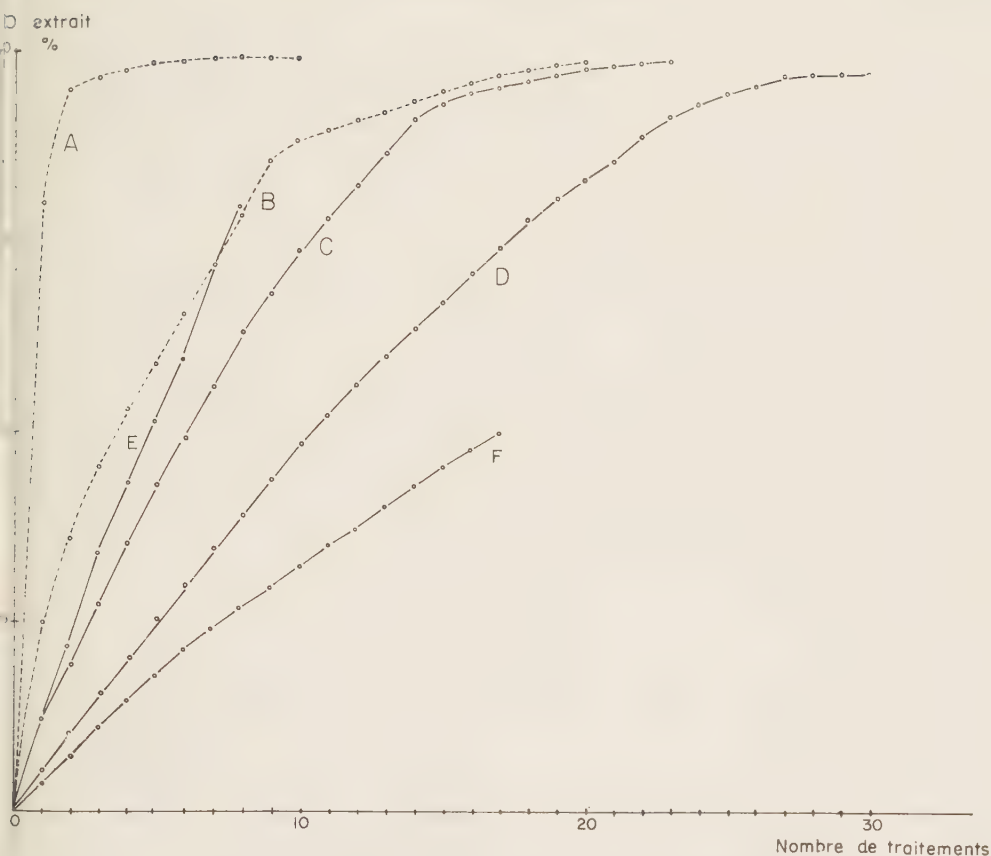


FIG. 2. — Libération de K_2O au cours de différents traitements
 A : Cobaltinitrite de Na B : Tétraphénylborate C : $MgCl_2$ N
 D : NaCl N E : $AlCl_3$ N F : HCl N/300

Les biotites ont donc été ouvertes par l'échange du potassium contre Al^{3+} ou H^+ . Toutefois, leur comportement n'est pas celui des vermiculites typiques : mais celui des vermiculites Al ou des intergrades hydroxy-alumineux (JACKSON, 1963). C'est ainsi que les capacités d'échanges mesurées atteignent seulement 35 à 40 méq/100 g de mica calciné (pour un produit où le potassium n'a été extrait qu'à 80 p. 100).

Après un traitement à chaud avec un complexant énergétique de l'aluminium, le citrate de sodium 0,3 M (TAMURA, 1957), le minéral retrouve à la fois sa capacité d'échange et la propriété de se refermer à 10 Å par une saturation au potassium ; ses caractéristiques étaient bien liées à la présence d'ions Al^{3+} plus ou moins évolués.

La biotite traitée par HCl N/300 a un comportement très semblable à la biotite traitée par $AlCl_3$; ce qui conduit à supposer que ce traitement libère des ions Al^{3+} .

c) Bilan chimique de l'évolution.

Ces premiers résultats semblent établir une identité de comportement entre les différents réactifs chlorures neutres ou acides. En réalité, dès que l'on réalise un bilan chimique, l'analogie devient moins nette.

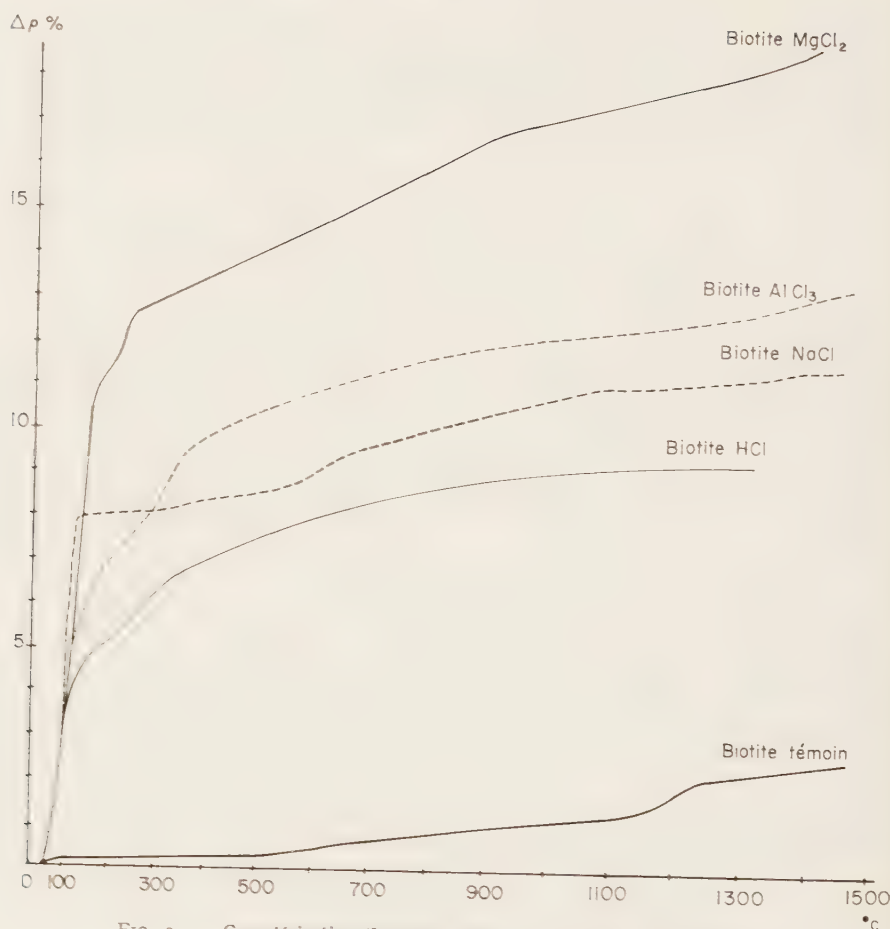


FIG. 3. — Caractérisation thermopondérale des produits expérimentaux

TABEAU 2

Valeur de d (001) au cours de différents tests

	Produit nature	Échange par MgCl_2 à froid	Chauffage 400°C	Traitement K Cl à froid	Traitement acétate NH_4 à froid	Traitement citrate Na 0,3 M (TAMURA)
Biotite AlCl_3	14,20 Å	—	$\simeq 10,25$ Å	14,20	14,20	$\simeq 10$ Å
Biotite HCl	11,80 Å	14,70 Å	$\simeq 10,24$ Å	11,80	11,80	$\simeq 10$ Å

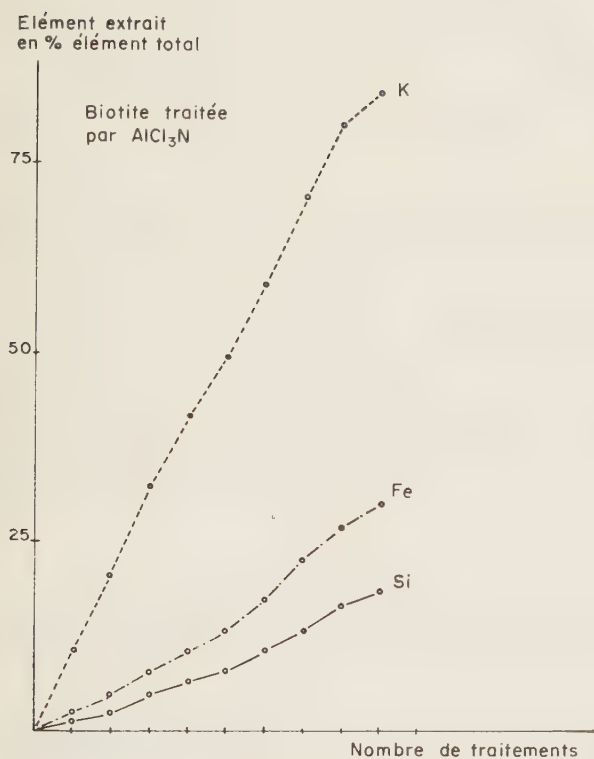


FIG. 4. — Libération de différents éléments du réseau de la biotite en fonction du temps (AlCl_3N) — $\text{pH} = 2,5$

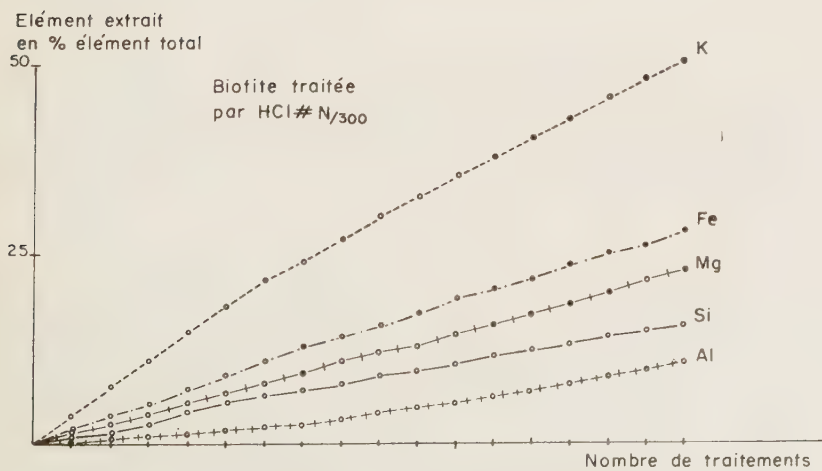


FIG. 5. — Libération de différents éléments du réseau de la biotite

En milieu neutre par exemple, nous ne constatons aucune variation de poids des échantillons au cours des expériences. En milieu acide, le poids de l'échantillon diminue au cours des traitements ; l'extraction du potassium n'est donc pas sélective et elle s'accompagne de la libération de nombreux autres éléments du réseau.

Comparons donc la libération des éléments situés, soit dans les espaces interfoliaires (K), soit en couche octaédrique (Fe, Mg), soit en couche tétraédrique (fig. 1 et 5) :

— il apparaît tout d'abord que la vitesse de libération du potassium reste très supérieure à celle de Fe, Al, Si ; K sera donc extrait en totalité avant que le minéral ne soit détruit, et l'on constate une ouverture des feuillets à $14 \text{ \AA}$;

— notons d'autre part, que la couche octaédrique (Fe-Mg) se détruit plus rapidement que la couche tétraédrique (Si-Al).

Le processus de vermiculitisation reste donc possible à pH 2,5, soit par échange contre un cation trivalent commun dans les sols comme Al, soit apparemment sous l'action de protons (ROBERT, 1968). Ceux-ci, une fois fixés, migreront en couche octaédrique ou tétraédrique, provoquant la diffusion des ions Al ou Fe vers les positions interfoliaires (GLAESER *et al.*, 1960). C'est ce qui explique la similitude de comportement entre les produits traités par AlCl_3 ou par HCl .

2. — *Expériences en milieu HCl N*

Les résultats précédents sont différents de ceux obtenus en milieu acide plus concentré, sur biotite (MEHMEL, 1938 ; GASTUCHE, 1963), ou sur illite (ARVIEU et CHAUSSIDON, 1964).

Nous avons donc voulu connaître le comportement de notre échantillon de référence (biotite de Varennes) dans les conditions d'expérience de ce travail (température, rapport minéral/solution...), à des pH plus bas (traitements par HCl N). Les résultats sont reportés sur la figure 6 : la libération des éléments du réseau s'effectue à la même vitesse et proportionnellement à la quantité présente dans le minéral, sauf pour la silice, où la quantité libérée est limitée par sa solubilité (ici 20 mg/100 cm³ à 80°C).

Il n'y a donc pas de sortie préférentielle du potassium. Lorsque tout le potassium est libéré, le mica est détruit et il subsiste un résidu siliceux (18 mg SiO_2 pour 100 mg de produit) qui conserve d'ailleurs une structure feuilletée.

L'ouverture des biotites ne peut donc pas avoir lieu dans ce cas, contrairement à ce que nous avons constaté avec pH 2,5.

3. — *Traitement par des agents complexants*

Ces dernières expériences montrent que lorsque le pH devient trop faible, l'ouverture des micas ne peut plus intervenir, ceux-ci se détruisant d'une façon sensiblement congruente. Il est évident que si l'on considère uniquement la concentration en protons, nous avons peu de chance de trouver des conditions analogues dans le milieu naturel.

Par contre, on peut se demander quelles seraient les conséquences de l'intervention de complexes qui favorisent l'extraction des cations di- ou trivalents (Mg, Fe, Al, généralement situés en couche octaédrique).

mg extraits par
100 mg de biotite

Teneur pour
100 mg de biotite

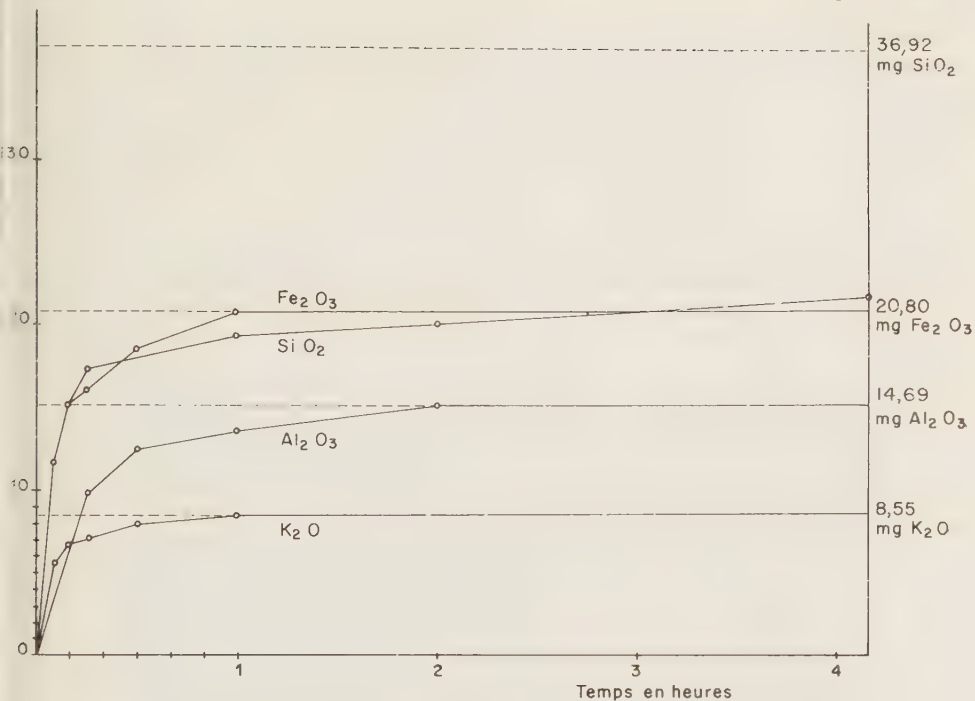


FIG. 6. — Libération des différents éléments du réseau de la biotite en fonction du temps (100 mg/100 ml HCl N 80°C) pH = 0

Élément extrait
en % élément total

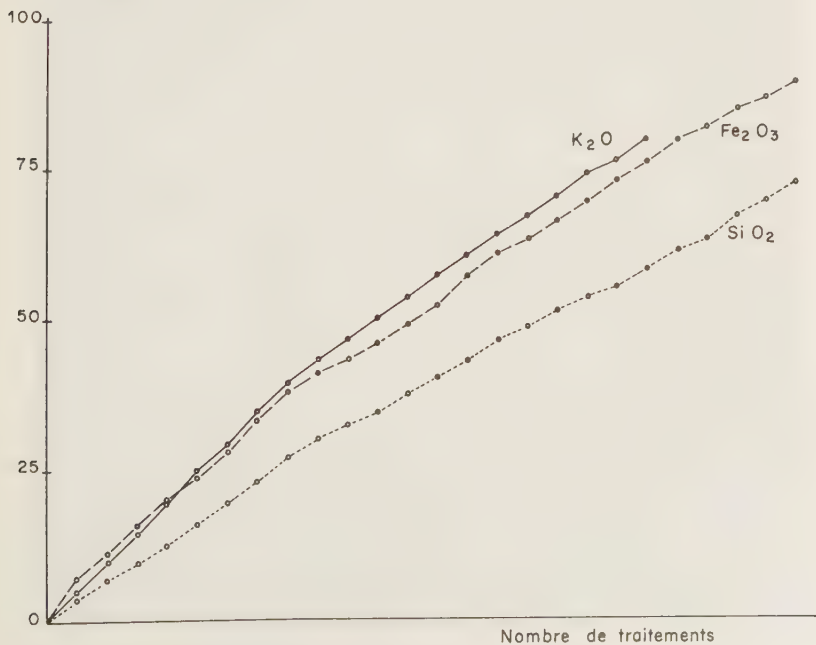


FIG. 7. — Extraction de quelques éléments du réseau de la biotite par l'EDTA M/10

De ce fait, une expérience a été réalisée avec le sel disodique de l'EDTA, en concentration M/10 (à pH $\approx$ 4,5). Nous disposons ainsi à la fois d'une forte concentration en cations susceptibles de s'échanger contre le potassium, d'autre part d'un anion complexant de type chélate.

Dans la figure 7, nous donnons les résultats concernant les éléments extraits en p. 100 des éléments présents dans le minéral. En une trentaine de traitements, une mise en solution pratiquement totale du minéral a été obtenue.

En milieu EDTA N/10, nous avons pu doser K_2O , SiO_2 par le complexe silicomolybdique α , et le fer en utilisant la couleur jaune du complexe formé avec l'EDTA.

On s'aperçoit ainsi que le fer est extrait plus vite ou sensiblement à la même vitesse que le potassium : la couche octaédrique sera donc détruite avant que le minéral ne soit ouvert. Il est à noter qu'avec l'EDTA, la silice est également extraite à un taux très élevé (230 à 280 mg/l).

L'introduction de complexes dans le milieu entraîne donc la même dynamique que celle provoquée par une forte concentration en protons en favorisant cependant la destruction de la couche octaédrique (complexes plus stables avec Fe) ; nous obtenons alors une évolution de type « podzolisante ».

Dans les sols acides, riches en composés complexants, la concentration en cations étant en général plus faible que dans ces expériences, ce déséquilibre pourra être encore plus prononcé.



CLICHÉ 1. — Biotite traitée par $AlCl_3$ N ; grossissement 2 000

4. — *Aspect des micas altérés au microscope électronique*

— Les micas traités par $\text{AlCl}_3 \text{ N}$ présentent le même aspect que les vermiculites obtenues avec des sels neutres (ROBERT, 1971). On constate quand même un empilement un peu plus désordonné et un aspect floconneux de la surface des feuillets (cliché 1).

— Par contre, pour le mica ayant évolué en conditions très acides et dont la couche octaédrique a été détruite, on peut observer une pulvérisation et une dislocation des feuillets qui se manifestent aussi bien dans le plan (001) que dans la direction C (cliché 2).



CLICHÉ 2. — *Biotite traitée en milieu très acide ; grossissement 620*

C. — *ÉVOLUTION DES BIOTITES EN MILIEU ALCALIN*

Après avoir envisagé l'évolution de la biotite en milieu acide, il était logique d'aborder la question de sa stabilité en milieu alcalin.

Pour cela, nous avons réalisé toute une série d'expériences à des pH de plus en plus élevés et à des concentrations variées, en prenant soit une base forte NaOH , soit des sels hydrolysables (Na_2CO_3).

1. — *Expériences à pH 9,5 en milieu riche en cations*

Elles ont porté sur la biotite de Varennes à 80°C, et le mélange tampon suivant :



L'expérience a été arrêtée au bout de 12 traitements, alors que 90 p. 100 du K_2O était déjà extrait. Les données des rayons X montrent une ouverture à 12 Å (vermiculite Na) et les données thermiques confirment l'évolution en vermiculite typique (capacité d'échange de 133 méq/100 g de minéral calciné).

Nous avons suivi la cinétique de libération des éléments (fig. 8). La libération de K_2O est presque 100 fois plus rapide que celle des autres éléments : à ce pH avec une forte concentration en cations, il se formera donc une vermiculite dont les feuillets seront d'ailleurs peu altérés. Si on considère la libération des éléments du réseau à une autre échelle (fig. 9), nous voyons que c'est l'aluminium qui sort préférentiellement ; nous trouvons l'ordre de libération



(En milieu acide avec HCl à pH 2,5, nous avons l'ordre $\text{K} > \text{Fe} - \text{Mg} - \text{Si} - \text{Al}$.)

2. — *Expériences à pH 11 avec NaOH N/1 000*
(faible concentration en cations)

Dans ces conditions, nous trouvons l'ordre de libération $\text{K} > \text{Si} - \text{Al} - \text{Fe}$ (fig. 10).

Cependant, du fait de la faible concentration en cations Na, l'extraction du potassium est, en pourcentage de l'élément présent dans le minéral, à peine 3 fois

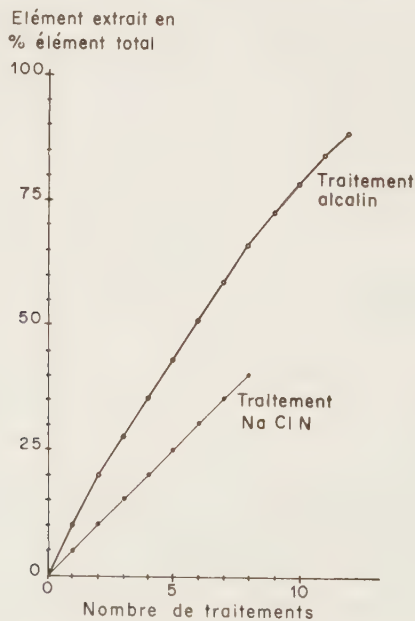


FIG. 8. — *Extraction du potassium par traitements Na_2CO_3 2 N (biotite de Varennes)*

supérieure à celle de la silice. A titre de comparaison, des traitements NaCl $\text{N}/1\,000$ à pH 5,5 provoquaient une libération de K_2O sensiblement du même ordre : c'est donc essentiellement le facteur concentration en cation qui détermine la vitesse de l'évolution. L'effet du pH alcalin ne se fait pas encore beaucoup sentir sur la libération de SiO_2 (celle-ci n'est à pH 11 que 2 fois plus élevée qu'à pH 5,5 avec NaCl $\text{N}/1\,000$), et n'affecte pas la libération de K_2O .

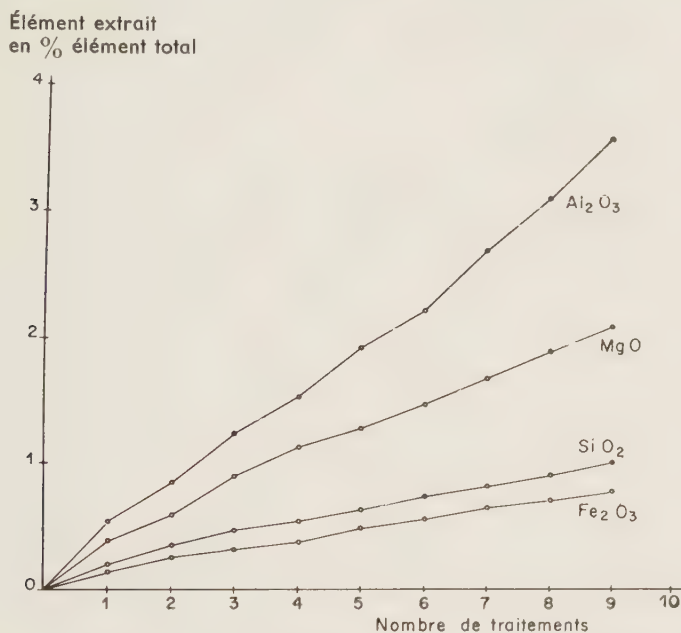


FIG. 9. — Extraction des autres éléments du réseau par les mêmes traitements (Na_2CO_3)

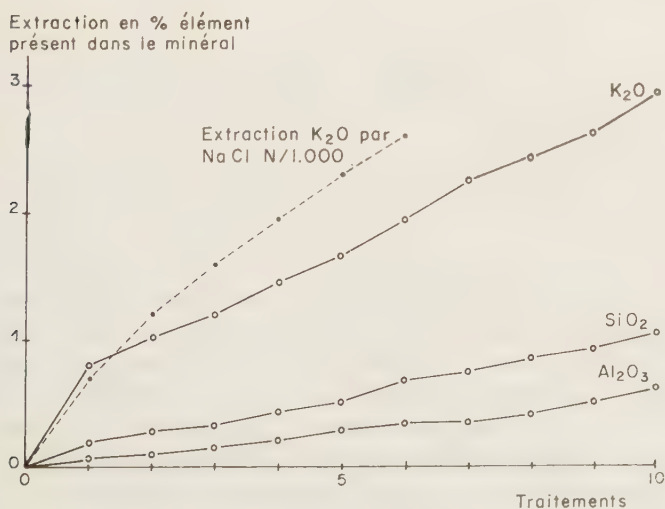


FIG. 10. — Traitements par NaOH $\text{N}/1\,000$, pH 11

3. — Expériences à pH 14 avec NaOH N

Cette expérience permet d'obtenir à la fois une forte concentration en cations favorisant les réactions d'échange du K et un pH élevé susceptible de solubiliser la silice et l'aluminium.

On constate (figure 11) que le processus d'échange de cations l'emporte nettement. Ainsi 80 p. 100 du K_2O a été extrait en 4 traitements. Durant le même temps, la destruction du réseau a atteint 21 p. 100 de Al_2O_3 ; 12,5 p. 100 de SiO_2 et 5 p. 100 de Fe_2O_3 .

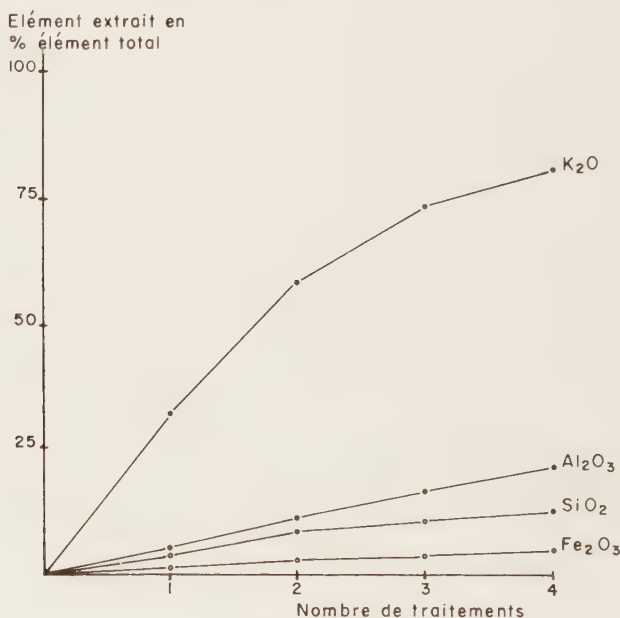


FIG. 11. — Traitements par NaOH N, pH 14

Donc contrairement aux conditions acides, on observe une relative stabilité des feuillets de biotite en milieu alcalin et l'attaque des feuillets lorsqu'elle se produit porte sur la couche tétraédrique.

Nous avons pu vérifier que le minéral, après traitement, s'ouvre à 12 Å (avec des ions Na^+ interfoliaires), et qu'il a le comportement caractéristique d'une vermiculite.

Pour éprouver encore la résistance du réseau en milieu alcalin, nous avons réalisé des expériences dans des conditions plus extrêmes par des traitements NaOH 6 N. Cette fois, la dissolution de la silice (60 p. 100 SiO_2 extrait) et la libération d'alumine sous forme d'aluminate (60 à 65 p. 100 d' Al_2O_3 extrait) sont nettement plus importantes, mais K_2O au cours des mêmes traitements a été totalement extrait, ce qui permet au minéral de montrer nettement un comportement de vermiculite avant qu'il ne soit détruit. (La destruction du feuillet portera sur la couche tétraédrique). Précisons à titre de référence, que dans ces conditions (NaOH N ou NaOH 6 N) un mica dioctaédrique type muscovite ne s'ouvrirait pas, et l'on aurait ($SiO_2 > K_2O$).

Nous avons observé les biotites traitées par la soude 6 N au microscope électronique : la corrosion du feuillet se manifeste nettement, en particulier dans le plan (a b) (cliché 3) par l'apparition de dislocations.



CLICHÉ 3. — *Biotite traitée par NaOH 6 N (plan a b) grossissement 550*

D. — CONSÉQUENCES GÉNÉRALES.

SCHÉMA DE L'ÉVOLUTION DES BIOTITES EN FONCTION DES CONDITIONS DU MILIEU

1. — *Évolution des biotites en fonction des conditions expérimentales*

Si l'on rassemble maintenant tous les éléments qui résultent de l'étude expérimentale, on est amené à constater l'existence de deux grands types d'altérations définis par la cinétique chimique :

— si la vitesse d'extraction du K_2O est supérieure à la destruction du feuillet, on se trouve dans une zone où la trame phylliteuse se maintient pendant l'évolution ;

— si, en revanche, la vitesse de libération du K_2O est inférieure à la destruction du feuillet, le réseau phylliteux se disloque complètement au cours de la décomposition.

a) *Évolution avec maintien de la trame des feuilletts* (« transformation » *sensu stricto*).

C'est le cas rencontré dans la majorité des expériences que nous avons réalisées avec un renouvellement périodique des solutions (tous les 4 à 7 jours). On constate une sortie plus rapide du potassium, et son remplacement par des cations hydratables : l'évolution se caractérise donc par une *ouverture des feuilletts* décelable aisément à l'aide de la diffraction des rayons X. Cependant, les modalités peuvent être très différentes. Tout d'abord *le feuillet sera plus ou moins attaqué* et certaines parties le seront plus ou moins que d'autres.

TABLEAU 3

*Processus engendrés lors de différents traitements
Milieu concentré en cations*

Traitement	pH	Ouverture ($K_2O >$ autres éléments)	Attaque du feuillet		Phénomène résultant
			Couche tétraé- drique	Couche octaé- drique	
HCl N ou complexe organique fort (EDTA)	0	Non	++	+++	Dissolution avec résidu riche en silice
$AlCl_3$ N	2,5	Oui	+	++	Ouverture avec attaque couche octaédrique : vermiculite Al
$MgCl_2$ N	5 à 7	Oui	Faible	Faible	Ouverture franche <i>vermiculitisation sensu stricto</i>
NaCl N		Oui	—	—	
Na_2CO_3 (2 N)	9,5	Oui	+	Faible	Ouverture avec légère attaque du feuillet
NaOH N	14	Oui	++	+	Ouverture avec attaque couche tétraédrique

Ainsi, en milieu concentré, si l'on fait intervenir des conditions de pH très variées (tabl. 3), on note l'existence de plusieurs éventualités :

- en milieu acide, ce sera nettement la couche octaédrique la plus sensible ;
- en milieu basique où les biotites se montreront beaucoup plus stables, ce sera la couche tétraédrique qui sera la plus atteinte ;
- la zone des « vermiculites *sensu stricto* » sera située en milieu neutre (voire légèrement alcalin), en présence de solutions concentrées en cations. Dans ces conditions, l'échange total du potassium pourra se faire rapidement et d'une manière préférentielle, sans que le réseau ait le temps d'être notablement touché.

Il semble d'ailleurs que la concentration des solutions ne change pas la tendance générale à l'ouverture (tabl. 4). Mais c'est elle qui est responsable de sa *plus ou moins grande vitesse*.

TABLEAU 4

Milieu dilué

Traitement	pH	Ouverture	Attaque du feuillet		Phénomène résultant
			Couche tétraédrique	Couche octaédrique	
HCl N/300	2,5	Oui	++	+++	Ouverture avec attaque du feuillet (couche octaédrique) vermiculite Al
NaCl N/1 000	≈ 6	Tendance	+	Faible	Tendance à l'ouverture attaque couche tétraédrique (nombreux renouvellements)
NaOH N/1 000	11	Tendance	++	Faible	Tendance à l'ouverture avec attaque du feuillet (couche tétraédrique)

Lorsque la concentration décroît, le nombre de renouvellements de la solution devra être multiplié par 100 ou par 1 000, pour obtenir la même extraction du potassium, il en résultera corrélativement une attaque des feuillets beaucoup plus considérable.

Ainsi, les micas trioctaédriques, du fait de leurs caractéristiques structurales (structure phylliteuse, présence d'hydroxyles « dressés » facilitant l'extraction du potassium) auront une évolution privilégiée vers l'ouverture et la formation de vermiculites dont les feuillets pourront être plus ou moins dégradés.

b) *Évolution avec destruction des feuillets.*

Pour renverser cette tendance à « l'ouverture des feuillets », il faudra que des conditions très agressives se développent. Ce sera le cas avec l'acidolyse, ou dans des conditions d'hydrolyse intense.

— Avec l'acidolyse intense, c'est la destruction de la couche octaédrique qui l'emporte sur la libération du potassium. Cette évolution nécessite d'après nos expériences des conditions d'acidité extrême. Mais la présence d'anions complexants (EDTA par exemple) jouera le même rôle dans la mesure où la formation de complexes se fera préférentiellement avec les cations octaédriques (Fe, Mg, Al).

— Avec l'hydrolyse intense, ce sera, par contre, la couche tétraédrique qui sera la plus atteinte (libération de silice, libération de K_2O). Nous avons déjà noté une tendance dans ce sens avec des pH alcalins, mais jamais la libération de silice n'arrivait à dépasser celle du K_2O (en présence d'une concentration en cations assez forte). Par contre, avec l'action intense de l'eau telle qu'elle peut être réalisée en soxhlet, la destruction du feuillet deviendra suffisamment intense pour devenir le phénomène prépondérant.

TABLEAU 5

*Vitesse d'extraction relative des différents types d'éléments
suivant les conditions expérimentales*

Int $\leq$ [F] Destruction du feuillet 2/1		Int $>$ [F] Maintien du feuillet 2/1 (ouverture)	
Int $\leq$ Oc	Int $\leq$ Te	Int $>$ Oc	Int $>$ Te
HCl N EDTA N/10 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	Eau (Soxhlet)	AlCl_3 N HCl N/300 (citrate Na)	NaCl N MgCl_2 N Na_2CO_3 N NaOH N NaCl N/1 000 NaOH N/1 000 Eau (avec faible renouvellement)

Abréviations : Int = interfoliaires (K)

Te = couche tétraédrique } F = Feuillet

Oc = couche octaédrique }

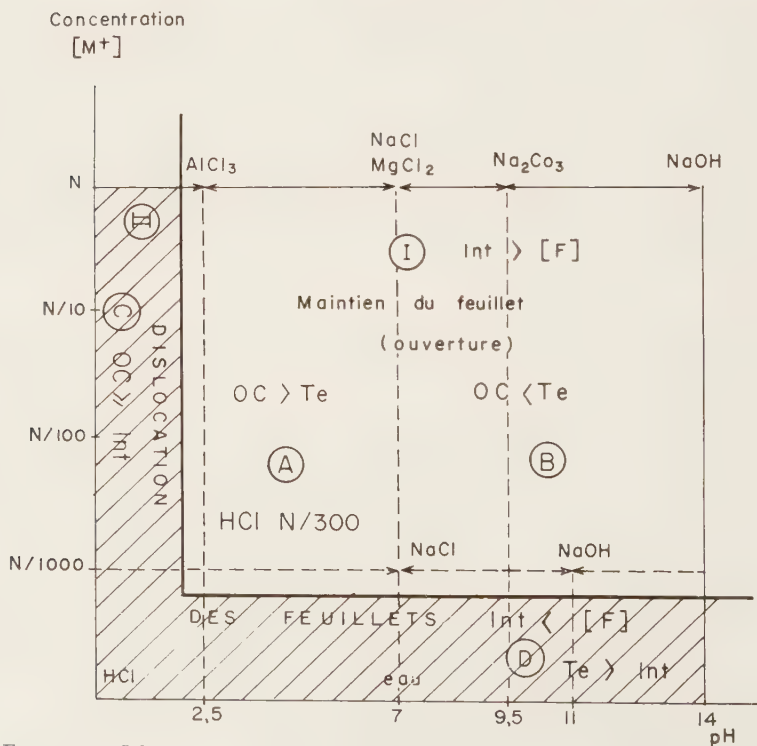


FIG. 12. — Schéma de l'évolution des biotites en fonction des conditions expérimentales (pH, concentration des solutions)

On peut regrouper les résultats de nos expériences dans un tableau récapitulatif (tabl. 5) et les situer sur un schéma (fig. 12).

2. — Établissement de la séquence générale d'altération des micas biotites

Au cours de ce premier schéma basé sur les résultats de nos expériences, nous avons accordé une place essentielle à l'évolution des couches interfoliaires des micas ; et il semble bien en effet que ce soit l'aspect le plus caractéristique de leur transformation.

Si en revanche, on considère avant tout l'évolution du feuillet lui-même, on peut se replacer plus facilement dans le cadre général de l'évolution des silicates tel qu'il a été défini par PEDRO (1966, 1968, 1969), et en préciser certains aspects (tabl. 6).

TABLEAU 6

Schéma général des différentes voies d'évolution des biotites

Mécanisme d'altération	Hydrolyse (Solviation)		Acidocomplexolyse (Chéluviation)	
Stabilité relative des couches structurales	[Oc] < [Te]		[Oc] > [Te]	
Taux d'extraction des éléments	Hydrolyse totale $\text{SiO}_2 \gg \text{K}_2\text{O}$	Hydrolyse limitée $\text{SiO}_2 < \text{K}_2\text{O}$	Acidolyse limitée [Oc] < K_2O	Acidolyse caractérisée ou complexolyse [Oc] > K_2O
Type de transformation	Dislocation complète des feuillets	Maintien de la carcasse 2/1 (Int > F)		Dislocation totale des feuillets
		Ouverture et hydratation des couches interfoliaires oxydation en couche octaédrique	Ouverture et hydroxyaluminisation des couches interfoliaires	
Caractérisation minéralogique	Gaëthite Gibbsite (Kaolinite)	Vermiculite Montmorillonite	Intergrades Al Chlorite II	Silice résiduelle
Processus d'altération	Ferrallitisation Monosiallitisation	Bisiallitisation « apparente »	Monosiallitisation « déguisée »	Podzolisation

a) *En milieu neutre ou alcalin*, la destruction du feuillet porte de préférence sur la couche tétraédrique. On peut alors caractériser l'évolution par la relation générale : $\text{Te} > \text{Oc}$.

Mais, au sein de ce domaine selon la vitesse de libération du potassium, on peut distinguer deux éventualités.

— Ou bien la vitesse d'extraction des cations interfoliaires apparaît supérieure à la destruction de la couche structurale la plus touchée (ici la couche tétraédrique Te) et l'on a : $\text{Int} \geq \text{Te}$. Dans ce cas, la trame phylliteuse sera peu altérée.

Si on se réfère aux conditions géochimiques générales (PEDRO, 1966), ceci correspond à $\text{SiO}_2 < \text{Bases}$, c'est-à-dire à des *conditions d'hydrolyse limitée* dues à un drainage ralenti et à un milieu relativement concentré en certains cations. Dans de telles conditions, les feldspaths par exemple donneraient des silicates phylliteux (zone de la siallitisatation) et sans doute même des minéraux 2/1 (Bisiallitisatation).

Or, comme nous partons déjà de minéraux possédant une structure phylliteuse de type 2/1, l'évolution portera essentiellement sur les couches interfoliaires ; ce sera donc la zone dite de « bisiallitisatation apparente » telle qu'elle a été précisée par PAQUET, 1969 ; les micas seront transformés en vermiculites et si les remaniements en couche tétraédrique sont suffisants, on peut imaginer que l'on puisse obtenir des édifices à comportement de smectite (montmorillonite) (ISMAIL, 1969).

— La deuxième éventualité correspond, par contre, à $\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O}$ et elle se trouve réalisée lorsque le drainage est intense et en présence d'un milieu très pauvre en cations (dispositif soxhlet).

Si on se replace par rapport à des données géochimiques plus générales, cette relation correspond à $\text{SiO}_2 > \text{Bases}$, qui traduit l'existence d'une hydrolyse totale qui conduirait à une désilicification totale du matériau correspondant à la ferrallitisatation.

C'est effectivement la tendance que nous avons pu constater dans nos expériences en soxhlet sur muscovite ou sur phlogopite et qui s'est trouvée réalisée sur illite (PEDRO *et al.*, 1969).

b) Si par contre, on envisage des conditions acides ou complexantes, on se trouve au contraire dans un domaine où la sensibilité des couches composant le feuillet ne sera plus la même et l'on aura $\text{Oc} > \text{Te}$, car ce sont les cations octaédriques qui sont alors les plus touchés. Nous retrouvons ensuite les deux mêmes éventualités, mais comme la couche la plus labile est cette fois la couche octaédrique, ce sera elle qui servira de référence.

— Si $\text{Int} \geq \text{Oc}$, le feuillet sera simplement transformé et l'on aboutit ainsi à des édifices à $14 \text{ \AA}$ qui sont des termes de transition entre les vermiculites et les chlorites selon le taux de remplissage et l'organisation des espaces interfoliaires. Lorsque le remplissage est total, on obtient alors des chlorites secondaires (en général alumineuses) (JACKSON, 1963).

Comme celles-ci sont généralement instables et tendent à former de la kaolinite, et que géochimiquement le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspond dans ce cas à un édifice 1/1, le processus peut être assimilé à une « monosiallitisatation déguisée » (TARDY, 1969).

— Si $\text{Int} < \text{Oc}$. On aboutit à la dislocation des couches octaédriques et à la destruction des feuillets.

C'est le résultat que nous avons obtenu avec une acidolyse intense (HCl N), mais également avec un complexe organique polyvalent (EDTA). Le processus engendré correspond à la podzolisation ou chéluviation (SWINDALE et JACKSON, 1956) qui conduit au blanchiment des biotites (extraction du fer) et qui peut ne laisser subsister du minéral que des résidus riches en silice.

Un certain nombre de ces transformations que nous avons reproduites expérimentalement dans des conditions déterminées, se retrouvent effectivement dans le milieu naturel.

De ce fait, la biotite pourra être instable dans des conditions très diverses, mais qui correspondent bien aux domaines où l'attaque du feuillet prédomine :

— en milieu acide ou riche en acides organiques complexants (podzols, tourbières hautes à sphagnum...), par exemple où l'on assiste à un blanchiment complet des paillettes (GODART *et al.*, 1961) ;

— en milieu tropical aussi où l'on note sa disparition de bas en haut des profils et son remplacement par de la kaolinite et de la goethite. Citons à ce sujet parmi les travaux les plus récents ceux de LELONG et MILLOT (1966), LELONG (1967) et TARDY, (1969).

En dehors de ces milieux à conditions particulièrement agressives, l'évolution sera plus complexe à saisir car elle se fera par simple transformation graduelle des feuillets.

En milieu neutre ou alcalin, les micas donneront en général des vermiculites ou des montmorillonites selon l'intensité du drainage, et les remaniements susceptibles d'intervenir en couche tétraédrique (GLENN et JACKSON, 1960 ; PAQUET, 1969).

Par contre, dès que le milieu deviendra plus acide, on rencontrera très fréquemment une évolution vers des intergrades, c'est-à-dire des édifices 2/1 contenant de l'aluminium plus ou moins polymérisé entre les feuillets.

De nombreux exemples ont été ainsi donnés pour les sols acides de quelques régions froides : en Écosse (WILSON, 1967) ou dans les Vosges (GAC, 1968), mais également dans des régions où alternent des saisons froides et des saisons tropicales (KATO, 1964).

Plus récemment d'ailleurs, de tels intergrades ont été retrouvés dans une arène profonde développée dans le Morvan Sud (SEDDOH *et al.*, 1969).

Il semble donc que de tels minéraux, qui représentent des termes de transition vers les chlorites secondaires puissent avoir une extension géographique considérable.

CONCLUSION

Nous avons défini (ROBERT, 1970) ce que l'on peut dénommer la « vermiculitisation *sensu stricto* », comme une transformation qui porte préférentiellement sur la couche interfoliaire avec remplacement du potassium par des cations basiques hydratés (Na, Ca, Mg), mais qui affecte peu la carcasse silicatée.

Nous avons pu montrer qu'au cours de cette évolution vermiculitisante, se superposaient 2 phénomènes distincts, confondus jusqu'à maintenant :

— une *ouverture* des feuillets, phénomène apparemment réversible par refixation du potassium, qui n'affecte pas l'équilibre électrique de la maille ;

— une *oxydation* du fer ferreux de la couche octaédrique, « véritable phénomène parasite », qui ne peut s'effectuer qu'en cours d'ouverture ou après l'ouverture, et qui viendra modifier profondément la structure octaédrique ou la constitution hydroxylique (par départ de protons ou sortie de cations octaédriques).

On pouvait penser qu'une telle évolution vermiculitisante ainsi définie était un phénomène limité à des conditions assez restreintes. En réalité, en faisant varier largement les conditions expérimentales nous avons pu montrer que le domaine de vermiculitisation des micas était très étendu.

Il suffit par exemple d'envisager un drainage par des eaux ayant des concentrations voisines de N 1 000 en Ca, Mg ou Al (quelques mg/l), et donc relativement fréquentes dans le milieu naturel, pour que se trouve réalisée une extraction préférentielle du potassium et par voie de conséquence une ouverture des feuillets micacés.

Mais, dans ces conditions, la transformation ne sera plus alors aussi sélective que celle que nous avons définie au départ. Ainsi, en milieu neutre ou alcalin dès que le drainage des solutions sera plus intense, la vermiculitisation s'accompagnera d'une dégradation des couches tétraédriques.

En revanche, dès que le pH sera plus acide ou les solutions plus riches en composés organiques, ce sera la couche octaédrique qui sera attaquée.

La majorité des vermiculites rencontrées dans le milieu naturel seront donc des minéraux ouverts, mais dont le feuillet sera toujours plus ou moins dégradé.

L'existence de solutions plus diluées et la présence de chemins préférentiels pour le drainage pourra rendre également l'extraction du potassium et l'ouverture qui en découle plus ou moins incomplète : il en résultera la formation d'édifices interstratifiés biotite-vermiculite.

Toutes les études détaillées que nous avons entreprises, ont porté sur des micas trioctaédriques typiques. Le comportement d'autres types de micas a permis de constater des différences liées à leur composition cristallochimique.

Ainsi, l'aptitude à l'ouverture apparaît sous la dépendance directe de la couche hydroxylique et de la teneur en fluor. Comme le pensait BASSETT, l'ouverture sera d'autant plus facile que le nombre des hydroxyles perpendiculaires au plan du feuillet sera élevé (ils exercent un effet de répulsion sur le potassium). Tout ce qui tendra à faire diminuer le nombre d'hydroxyles dressés, diminuera l'aptitude à libérer le potassium : ce sera particulièrement le cas de l'oxydation, qu'elle soit obtenue par voie thermique ou par voie chimique.

Cette action permet ainsi de justifier le comportement des micas dioctaédriques, où les hydroxyles inclinés sur le feuillet, n'exerceront plus leur action répulsive sur le potassium interfoliaire.

Cette liaison plus forte du potassium au réseau que l'on retrouve aussi bien dans les micas trioctaédriques oxydés ou contenant du fluor, que dans les minéraux dioctaédriques (muscovite, illite), aura d'ailleurs des répercussions sur l'évolution générale de ces minéraux. Par exemple, l'évolution des muscovites sera beaucoup plus sensible à de faibles teneurs en K présentes dans les solutions du milieu, et leur comportement vis-à-vis de l'altération pourra rejoindre alors celui des tectosilicates potassiques.

A ce niveau d'ailleurs, des corrélations peuvent être encore établies avec la première partie de notre travail : en effet, à l'aide de ces études complémentaires sur micas, la résistance à la désagrégation des roches contenant des minéraux phylliteux dioctaédriques, se trouve expliquée, puisque ces minéraux n'évoluent pas dans les diverses conditions que nous avons étudiées. Les mécanismes élémentaires permettent ainsi d'interpréter l'ensemble du processus évolutif allant de la dégradation de la roche initiale, jusqu'à la modification des espèces argileuses qui en résulte.

REMERCIEMENTS

Si ce travail a pu être mené à bien, c'est avec la complaisance et l'aide de nombreuses personnes, et j'aimerais leur assurer toute ma gratitude.

Je remercie tout d'abord M. le Professeur L. GLANGEAUD, membre de l'Institut, qui après avoir contribué à ma formation au cours du 3^e cycle de Géodynamique externe, a bien voulu par la suite, me faire l'honneur d'être mon directeur de thèse.

Je remercie aussi M. le Professeur J. WYART, membre de l'Institut, dont j'avais pu suivre l'enseignement de minéralogie et de cristallographie, pour avoir bien voulu accepter la présidence du jury.

Que M. S. HÉNIN, chef du département d'Agronomie, qui orienta mes premières recherches, contribua à ma formation, et qui malgré l'augmentation de ses charges, continua néanmoins à suivre ce travail, trouve ici l'expression de toute ma profonde gratitude.

Auprès de M. G. PEDRO, maître de recherches à l'I. N. R. A., j'ai trouvé au cours du déroulement de ce travail, une aide et une disponibilité de tous les instants, aussi je profite de cette occasion qui m'est offerte pour lui exprimer mon attachement sincère.

M. R. BÉTRÉMIEUX a su établir au sein du Laboratoire des Sols dont il est le directeur, de bonnes conditions matérielles et intellectuelles ; l'amitié et la coopération qui règnent entre tous ses membres ont contribué également à l'établissement de cette atmosphère favorable aux recherches. Je leur adresse mes vifs remerciements.

Je suis reconnaissant à tous ceux qui par leurs suggestions ou leurs critiques ont pu influencer mes recherches et je pense à M. J. MERING, M. J.-J. FRIPIAT, M. G. MILLOT et M^{lle} S. CAILLÈRE.

De même, de nombreuses collaborations scientifiques se sont développées au cours de ces années de recherches, tout d'abord avec M. J. CHAUSSIDON et M. R. PROST au sein du département d'Agronomie, mais également avec des chercheurs appartenant à d'autres organismes, en particulier M. R. ROUXHET du Laboratoire de Chimie minérale de Louvain, ou M. F. K. SEDDOH du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon ; je citerai également mon ancien professeur M. CHARLES qui avec M. D. COLLIER et M. J. DEJOU, ont facilité mes tournées dans les régions granitiques. Je les remercie tous de l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter.

Une thèse exige un gros travail technique où sont surtout intervenus M. G. VENEAU et M. D. TESSIER. Elle suppose également de nombreuses collaborations pour sa réalisation matérielle ; de ce travail M^{me} T. DIMEY a eu la grosse part, mais il a fallu faire appel à de multiples bonnes volontés au sein du département d'Agronomie ou dans de nombreux autres services. Que tout le monde en soit ici remercié.

Ce travail a été entièrement réalisé dans un laboratoire de la Recherche agronomique, aussi je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à M. le Directeur général J. BUSTARRET et à M. l'Inspecteur général G. DROUINEAU.

SUMMARY

TENTATIVE SURVEY OF THE EVOLUTION OF BIOTITES

II. — THE OTHER EVOLUTION POSSIBILITIES
OF MICAS AND THEIR RELATIONSHIP WITH RESPECT TO VERMICULITIZATION

In the course of this work, the results derived from many experiments during which the pH was made to vary from 0 to 14, as were also the nature and concentration of cations and the nature of the anion (either complexing or not), are presented and discussed.

Taking as basis the relative rate at which the various elements of the biotite lattices were freed under varied conditions, allows working out the evolution pattern of these minerals.

Such a pattern covers all the conditions that may occur in the natural environment and enables to characterize the various evolution processes resulting therefrom.

ZUSAMMENFASSUNG

EXPERIMENTALE UNTERSUCHUNG DER EVOLUTION DER GLIMMER (BIOTITE)

II. — DIE ANDEREN EVOLUTIONSMÖGLICHKEITEN DER GLIMMER
UND IHRE STELLUNG IM VERHÄLTNIS ZUR VERMIKULITBILDUNG

Im Laufe dieser Studie werden die Ergebnisse zahlreicher Versuche, wobei Veränderungen des pH (0 bis zu 14), der Natur und der Konzentration der Kationen und der Natur der Anionen (komplexbildende oder nicht komplexbildende) vorgenommen wurden, aufgeführt und diskutiert.

Unter Zugrundelegung der relativen Freimachungsgeschwindigkeit der verschiedenen Elemente des Netzes der so unterschiedlich behandelten Biotite, ist es möglich, ein Evolutions-Schema dieser Mineralien aufzustellen.

Dieses Schema umfasst die gesamten Verhältnisse, die in dem natürlichen Milieu auftreten können und erlaubt die von ihnen beeinflussten, verschiedenen Evolutionsvorgänge zu bestimmen.

РЕЗЮМЕ

Экспериментальное изучение эволюции слюд (биотитов).

II. Иные возможности эволюции слюд и их место по отношению к вермикунтизации.

М. РОБЕР.

В данной работе представлены и разбираются результаты многочисленных опытов, в которых менялись кислотность (рН от 0 до 14), природа и концентрация катионов, а также и природа аниона (комплексующий, или не комплексующий).

Основываясь на относительной скорости освобождения различных элементов сети биотитов, поставленных в совершенно разные условия, становится возможным набросать схему эволюции этих минералов.

Схема эта покрывает всю совокупность условий могущих встретиться в природной среде, и позволяет также определить различия процессов эволюции, вытекающие из этих условий.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ARVIEU J.-C., CHAUSSINON J., 1964. Étude de la solubilisation acide d'une illite : extraction du potassium et évolution du résidu. *Ann. agron.*, **15**, 207-229.
- GAC Y., 1968. *Les altérations de quelques roches cristallines des Vosges. Étude minéralogique et géochimique.* Thèse 3^e cycle, Strasbourg, 77 p.
- GASTUCHE M. C., 1963. Kinetics of acid dissolution of biotite. *Int. Clay Conf.*, Stockholm, Vol. I., 67-83.
- GLAESER R., MANTIN I., MERING J., 1960. Études sur l'acidité de la montmorillonite, *21st Congr. int. Geol.*, Copenhagen, **24**, 28-34.
- GLENN R. C., JACKSON M. L., HOLE F. D., LEE G. B., 1960. Chemical weathering of layer silicate clays in loess-derived Tama silt loam of southern Wisconsin. *Clays and clay Min. (8th Nat. Conf.)*, 63-83.

- GODPART A., PAQUET H., MILLOT G., 1961. Contribution à l'étude de quelques paléosols du Nord de l'Écosse. *Bull. Serv. Carte Géol. Als.-Lor.*, **14**, 111-128.
- ISMAIL F. T., 1969. Role of ferrous oxydation in the alteration of biotite and its effect on the type of clay minerals formed in soils of arid and humid regions. *Am. Min.*, **54**, 1460-1466.
- JACKSON M. L., 1963. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and clay Min. (11th Nat. Conf.)*, 29-36.
- KATO Y., 1965. Mineralogical study of weathering products to granodiorite at Shinskiro city. V. Trioctahedral aluminium vermiculite as a weathering product of biotite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **11**, 3, 16-24.
- LELONG F., MILLOT G., 1966. Sur l'origine des minéraux micacés des altérations latéritiques. Diagenèse régressive. Minéraux en transit. *Bull. Serv. Carte Géol. Als.-Lor.*, **19**, 3-4, 271-287.
- LELONG F., 1967. *Nature et genèse des produits d'altération des roches cristallines sous climat tropical humide (Guyane française)*. Thèse Fac. Sc. Nancy, 187 p.
- MEHMEL M., 1938. Ab und Umbau am Biotit. *Chem. der Erde*, 307-332.
- PAQUET H., 1969. *Évolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées*. Thèse Fac. Sci., Strasbourg, 346 p.
- PEDRO G., 1966. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles. *C. R. Ac. Sc.*, 262 D, 1828-1831.
- PEDRO G., 1968. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe ; présentation d'une esquisse géographique. *Revue géog. Phys. Géol. Dyn.*, Paris, **10**, 457-470.
- PEDRO G., JAMAGNE M., BÉGON J.-C., 1969. Mineral interactions and transformations in relation to pedogenesis during the Quaternary. *Soil Sc.*, **107**, 6, 462-469.
- PEDRO G., BERRIER J., TESSIER D., 1969. Recherches expérimentales sur l'altération « alitique » des argiles dioctaédriques de type kaolinite et illite. *Bull. Gr. Fr. Argiles* (sous presse).
- ROBERT M., 1968. Étude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctaédriques ; bilan de l'évolution et conditions de genèse des vermiculites. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **20**, 153-171.
- ROBERT M., 1971. Étude expérimentale de l'évolution des micas (Biotite). I. Les aspects du processus de vermiculitisation. *Ann. agron.*, **1**, 43-93.
- SEDDOH F. K., PEDRO G., ROBERT M., DEJOU J., 1969. Sur l'évolution des biotites et la formation d'intergrades à 14 Å dans les arènes granitiques de Tazilly (Massif de Luzy, Morvan méridional). *C. R. Ac. Sc.*, **268**, 1901-1904.
- SWINDALE L. D., JACKSON M. L., 1956. Genetic processes in some residual podzolized soils of New Zealand. *6^e cong. Int. Sc. Sol.*, Paris, E, 233-239.
- TAMURA T., 1957. Identification of the 14 Å Clay mineral component. *Am. Min.*, **42**, 107-110.
- TARDY Y., 1968. *Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*. Thèse Fac. Sc. Strasbourg, 274 p.
- WILSON J., 1967. The clay mineralogy of some soils derived from a biotite rich quartz gabbro in the Strathdon area Aberdeenshire. *Clay. Min.*, **7**, 91.

ANNEXE

MÉTHODES DE DOSAGES CHIMIQUES

Une série de méthodes classiques ont été utilisées qu'il n'est pas possible ici de citer en détails.

On peut se référer à :

- M. ROBERT, J. BERRIER, G. PEDRO (1968). *Méthode d'analyse des silicates par voie humide*, Première approximation (publication à tirage limité).
- M. L. JACKSON (1968). *Soil chemical analysis*. Prentice Hall, Inc.
- J. A. MAXWELL (1968). *Rock and mineral analysis*. Interscience publishers.

I. — Analyse des éléments totaux des minéraux et des roches.

— Fusion alcaline avec CO_2Na_2 — reprise par HCl .

SiO_2 : gravimétrie (insolubilisation en milieu HCl et élimination par HF).

Somme des hydroxydes (Al, Fe, Ti) + P_2O_5 : précipitation par NH_4OH .

Somme Ca + Mg (+ Mn) : précipitation par le phosphate de sodium en milieu NH_4OH .

Ti : colorimétrie par H_2O_2 .

Mn : colorimétrie (oxydation par le periodate de Na).

— Attaque $\text{HF} + \text{HClO}_4$ sur 100 mg de produit en capsule de platine — reprise par HCl .

$\begin{matrix} \text{Na} \\ \text{K} \end{matrix}$ { : photométrie de flamme (appareil Eppendorf).

Ca : photométrie de flamme en milieu oxine.

Mg : colorimétrie au jaune titane (ou jaune thiazol).

Fer total : colorimétrie à l'orthophénantroline.

— Fer ferreux sur une attaque $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, dosage en milieu acide borique, volumétrie par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

— P_2O_5 total sur une fusion Na_2CO_3 , reprise à l'eau — élimination de SiO_2 en milieu HCl , dosage colorimétrique avec le phosphovanadomolybdate.

— Fluor : fusion avec le mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO}$, reprise à l'eau séparation à l'état de H_2SiF_6 en milieu HClO_4 , entraînement par la vapeur et dosage volumétrique par le nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate de sodium.

2. — Analyse des éléments libérés au cours des traitements.

Les dosages de Fe, Mg, Ti restent les mêmes. K est dosé au photomètre en réalisant des gammes avec les solutions de traitements HCl , NaCl , MgCl_2 , NaOH .

Si : colorimétrie — complexe silicomolybdique réduit à pH 3.5 certains dosages ont été faits par le complexe jaune).

Al : colorimétrie à l'ériochrome cyanine.

APPAREILS UTILISÉS

1. — Diffraction des rayons X.

— Appareil à tube démontable Beaudouin (chambres avec dispositif Seemann-Bohlin en transmission).

— Diffractomètre Rigaku type biplane cat n° 2001 avec enregistrement.

— Diffractomètre Philips — type 1050.

2. — Analyses thermiques.

— Analyse thermopondérale : appareil Adamel modèle TH 59 avec enregistreur Meci, four à $1\,000^\circ\text{C}$ et $1\,500^\circ\text{C}$, vitesse de chauffe $150^\circ/\text{h}$.

— Analyse thermique différentielle, appareil Adamel type ATD 63 avec enregistreur Meci, four à $1\,000^\circ\text{C}$, vitesse de chauffe $600^\circ/\text{h}$.

3. — Spectroscopie infrarouge.

Appareil Beckman IR 7

Appareil Beckman IR 12

4. — Microscopie.

— Microscope optique Leitz type Dialux Pol. MF avec dispositif photographique Orthomat.

— Microscope électronique à balayage stéréoscan (Cambridge) (appareil du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon).

5. — *Mesure de densité.*

Voluménomètre J. Amsler avec utilisation de mercure.

Pycnomètre Beckman à air (modèle 930).
